



**Cláudia Alexandra  
Moreira de  
Albuquerque**

**Remoção de contaminantes em meio aquoso por  
leitos de argila expandida**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Gestão Ambiental, Materiais e Valorização de Resíduos, realizada sob a orientação científica do Prof. Dr. João António Labrincha Baptista, Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro

## resumo

O presente trabalho descreve a tentativa de reutilização das fracções rejeitadas da produção de agregados leves de argila expandida, como leitos filtrantes, para a remoção de alguns contaminantes da água, nomeadamente o níquel, chumbo e partículas em suspensão, em alternativa à deposição em aterro controlado.

O estudo encontra-se dividido em duas partes principais:

- caracterização dos materiais filtrantes e dos leitos construídos;
- realização de ensaios de remoção por filtração em leito fixo, e ensaios de adsorção em fluxo descontínuo (*batch*), com e sem agitação.

Na primeira parte caracterizaram-se as argilas expandidas e os materiais utilizados na comparação de eficiências, através de ensaios físicos, químicos e mineralógicos de forma a determinar possíveis factores dos quais depende a remoção de contaminantes.

Na segunda parte, realizaram-se os ensaios de remoção propriamente ditos. Além da variante mais clássica, a remoção de partículas, efectuaram-se ensaios de remoção de metais pesados por filtração em leito fixo. A adsorção de iões metálicos em ensaios em fluxo descontínuo (*batch*), foi estudada de forma ainda que preliminar.

Verificou-se que a menor fracção de rejeitados de argila expandida, 0-0,5 mm, foi o material com a melhor eficiência na remoção de todos os contaminantes estudados. A remoção de Pb (II) foi superior à de Ni (II). A argila expandida, na remoção de partículas, demonstrou ser mais eficaz que o material utilizado para comparação: a areia. Para a remoção de metais pesados, os resultados da remoção foram semelhantes ou superiores aos de CAG (carvão activado granular).

Encontrou-se uma nova utilização para os rejeitados da produção da argila expandida, sendo esta uma mais valia em termos ambientais e económicos: trata-se de uma alternativa à deposição em aterro, e um material filtrante eficaz e de baixo custo.

## **abstract**

This present work describes the attempt to reutilize rejected sieved fractions from the production of lightweight expanded clay aggregates production, as filter bed, used in the removal of some water contaminants, namely nickel, lead and suspended particles, as an alternative to landfilling deposition.

The study is divided in two main parts:

- filtering material and filter bed characterization;
- contaminants removal by means of depth bed filtration tests and adsorption batch tests, with and without agitation.

In the first part, expanded clay fractions and materials used for efficiency comparison were characterized, by means of physical, chemical and mineralogical tests, in such a way that possible factors, on which removal depends, could be determined.

In the second part, removal tests were performed. Besides the classical purpose of suspended particles' removal, assay on the removal of heavy metals were also performed through the filtration in fixed beds. Heavy metal adsorption, by means of batch tests, was studied in a preliminary way.

It was found that the less coarse sieved fraction, 0-0,5 mm, was the material with best removal efficiency, for all the studied contaminants. Pb (II) removal was higher than Ni (II) one.

Expanded clay, considering suspended particles' removal, was more effective than the material used for comparison (sand). For heavy metal removal, efficiencies were similar or higher than those found for GAC (granular activated carbon).

A new usage was found for the rejected sieved fraction from the expanded clay production, with environmental and economical profits: it is an alternative to landfilling deposition and an efficient and low cost filtering material.

## Índice

<b>1</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1	A problemática dos resíduos industriais .....	2
1.2	Qualidade da água: Legislação em vigor.....	3
1.3	Contaminantes: origem e aspectos de saúde.....	5
1.4	Tratamento de água .....	6
1.4.1	Filtração em leito granular .....	6
1.4.1.1	Propriedades importantes dos leitos granulares .....	8
1.4.1.2	Mecanismo de retenção de partículas em filtração de leito profundo .....	9
1.4.1.3	Desprendimento de partículas e perda de carga, em filtração de leito profundo .....	11
1.4.2	Adsorção.....	13
1.4.2.1	Remoção de metais pesados.....	13
1.4.2.2	Adsorventes .....	14
1.4.2.3	Interacção iónica.....	16
1.4.2.4	Efeito do pH .....	16
1.4.2.5	Importância dos estudos cinéticos .....	17
1.4.2.6	Modelos de adsorção: isotérmicas.....	19
1.5	Agregados leves de argila expandida .....	21
1.5.1	Processo produtivo .....	21
1.5.2	Agregados leves como meio filtrante .....	24
1.5.3	Comportamento da lixiviação de agregados leves manufacturados.....	25
1.5.4	Aplicações das argilas em remoção de contaminantes .....	26
1.5.5	Interacções entre argilas e poluentes .....	27
1.5.5.1	Troca ou permuta de iões.....	28
1.6	Destino a dar aos adsorventes usados .....	29
<b>2</b>	<b>Realização experimental.....</b>	<b>31</b>
2.1	Materiais filtrantes: preparação e caracterização .....	32
2.2	Preparação das soluções contaminantes .....	33
2.3	Determinação da densidade real .....	33
2.4	Determinação da densidade de empacotamento .....	33
2.5	Determinação da velocidade de queda .....	34
2.6	Determinação das quedas de pressão .....	34
2.7	Ensaio de filtração .....	34
2.7.1	Remoção de iões metálicos .....	34
2.7.2	Remoção de turbidez.....	37
2.8	Ensaio de adsorção.....	38
2.8.1	Remoção de Pb (II) .....	38
2.8.2	Remoção de Ni (II) .....	39
<b>3</b>	<b>Caracterização dos materiais filtrantes.....</b>	<b>41</b>
3.1	Análises por difracção e fluorescência de raios X.....	42
3.2	Potencial zeta .....	44
3.3	Distribuição granulométrica.....	45
3.4	Superfície específica .....	46
3.5	Capacidade de troca catiónica.....	47
3.6	Densidade real.....	48
<b>4</b>	<b>Caracterização dos leitos filtrantes.....</b>	<b>49</b>
4.1	Queda de pressão .....	50
4.2	Esfericidade das partículas .....	51

4.3	Densidade de empacotamento e porosidade dos leitos .....	57
<b>5</b>	<b>Filtração de íões metálicos e partículas em suspensão .....</b>	<b>59</b>
5.1	Remoção de turbidez .....	60
5.2	Remoção de Ni (II) .....	65
5.3	Remoção de Pb (II) .....	72
5.4	Mecanismo de remoção de Ni (II) e Pb (II), por filtração .....	79
5.5	Efeito do pH na remoção de Ni (II) e Pb (II) .....	79
<b>6</b>	<b>Adsorção de íões metálicos .....</b>	<b>81</b>
6.1	Remoção de Pb (II) .....	82
6.2	Remoção de Ni (II) .....	86
<b>7</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>91</b>
<b>8</b>	<b>Bibliografia.....</b>	<b>95</b>
<b>9</b>	<b>Anexos.....</b>	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
9.1	Anexo A – Exemplo do cálculo da esfericidade (?). ....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
9.2	Anexo B – Exemplo do cálculo da porosidade do leito e parâmetro S (área superficial por unidade de volume de leito). ....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
9.3	Anexo C – Filtração Ni (II) .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
9.4	Anexo D – Filtração Pb (II) .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>

## Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Valores máximos admissíveis e recomendados, paramétricos e limites de emissão presentes na legislação Portuguesa, para alguns contaminantes, em função da utilização/destino da água .....	4
Tabela 3.1 – Análise química por fluorescência de raios X (FRX) das argilas expandidas, tal e qual recebidas (> 0,1 % da massa total).....	43
Tabela 3.2 – Valores de superfície específica das várias fracções de argila expandida e carvão activado.....	46
Tabela 3.3 – Capacidade de troca catiónica (CTC) das várias fracções de argila expandida e materiais de comparação. ....	47
Tabela 3.4 – Catiões de troca para as várias fracções de argila expandida. ....	47
Tabela 3.5 – Valores de densidade real para várias fracções de argila expandida e materiais de comparação. ....	48
Tabela 4.1 – Velocidades de queda para várias fracções de argila expandida, CAG e areia. ....	51
Tabela 4.2 – Resultados do coeficiente $C_D/Re$ , $Re$ , $d_H$ , $\eta$ , para a argila expandida, CAG e areia. ....	52
Tabela 4.3 – Densidade de empacotamento das várias fracções de argila expandida e dos materiais usados em estudos comparativos.....	57
Tabela 4.4 – Valores da porosidade e do parâmetro $S$ , para as argilas expandidas, CAG e areia. (Exemplo de cálculo em Anexo B – Exemplo do cálculo da porosidade do leito e parâmetro $S$ (área superficial por unidade de volume de leito).). ....	58
Tabela 5.1 – Declives das rectas da representação da concentração de Ni (II) retido por unidade de massa de material filtrante em função do volume filtrado; (i) - até aos 300 ml; (ii) - depois dos 300 ml. ....	72
Tabela 5.2 – Declives das rectas da representação da concentração de Pb (II) retido por unidade de massa de material filtrante em função do volume filtrado. ....	78
Tabela 6.1 – Constantes das isotérmicas dos modelos Langmuir e Freundlich, para a remoção de Pb (II), por várias fracções granulométricas de argila expandida. ....	85
Tabela 6.2 – Resultados dos ensaios de adsorção de Pb (II), sob agitação, com argila expandida. ....	86
Tabela 6.3 – Constantes das isotérmicas dos modelos Langmuir e Freundlich, para a remoção de Ni (II), por várias fracções granulométricas de argila expandida. ....	90
Tabela 9.1 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de $Ni^{2+}$ (com a concentração inicial $C_0=9,7$ ppm), num leito de AE 0,5-3 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e $T_{méd}= 20,7$ °C. ....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Tabela 9.2 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de $Ni^{2+}$ (com a concentração inicial $C_0=10,21$ ppm), num leito de AE 0-3 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e $T_{méd}= 23,3$ °C. ....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Tabela 9.3 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de $Ni^{2+}$ (com a concentração inicial $C_0=9,57$ e $10,63$ ppm), num leito de AE 0-0,5 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e $T_{méd}=21,2$ °C.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Tabela 9.4 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de $Ni^{2+}$ (com a concentração inicial $C_0=98,95$ ppm), num leito de AE 0,5-3 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e $T_{méd}=19,2$ °C. ....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Tabela 9.5 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de $Ni^{2+}$ (com a concentração inicial $C_0=99,41$ ppm), num leito de AE 03 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e $T_{méd}= 21,3$ °C. ....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Tabela 9.6 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de $Ni^{2+}$ (com a concentração inicial $C_0= 91,9$ e $100,9$ ppm), num leito de AE 0-0,5 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e $T_{méd}= 21,1$ °C. ....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>

- Tabela 9.7 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=1035$  ppm), num leito de AE 0,5-3 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{\text{méd}}=22,9$  °C. .... **Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.8 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=948,45$  ppm), num leito de AE 0-3 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{\text{méd}}=20,6$  °C. .... **Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.9 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=960$  ppm), num leito de AE 0,5 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{\text{méd}}=20,7$  °C. .... **Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.10 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=9,56$  ppm), num leito de AE 0,5-3 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{\text{méd}}=19,6$  °C. .... **Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.11 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=10,6$  ppm), num leito de AE 0-3 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{\text{méd}}=19,9$  °C. .... **Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.12 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=10,5$  ppm), num leito de AE 0,5 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{\text{méd}}=21,9$  °C. .... **Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.13 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=96,1$  ppm), num leito de AE 0,5-3 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{\text{méd}}=19,5$  °C. .... **Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.14 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=93,5$  ppm), num leito de AE 0-3 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{\text{méd}}=21,1$  °C. .... **Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.15 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=98,6$  ppm), num leito de AE 0,5 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{\text{méd}}=21,4$  °C. .... **Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.16 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=1008$  ppm), num leito de AE 0,5-3 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{\text{méd}}=21,4$  °C. .... **Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.17 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=944$  ppm), num leito de AE 0-3 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{\text{méd}}=20,0$  °C. .... **Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.18 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=963$  ppm), num leito de AE 0,5 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{\text{méd}}=22,2$  °C. .... **Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.19 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=1049$  ppm), num leito de CAG 0,075-0,5 mm, à velocidade de filtração <0,44 m/h e  $T_{\text{méd}}=22,2$  °C. .... **Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.20 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=1020$  ppm), num leito de CAG 0,5-1 mm, à velocidade de filtração <0,44 m/h e  $T_{\text{méd}}=23,7$  °C. .... **Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.21 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Pb}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=10,6$  ppm), num leito de AE 0,5-3 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{\text{méd}}=21,7$  °C. .... **Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.22 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Pb}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=9,84$  ppm), num leito de AE 0-3 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{\text{méd}}=19,9$  °C. .... **Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.23 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Pb}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=10,5$  ppm), num leito de AE 0,5 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{\text{méd}}=21,8$  °C. .... **Error! Bookmark not defined.**

- Tabela 9.24 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=112$  ppm), num leito de AE 0,5-3 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{méd}=20,3$  °C. ....**Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.25 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=102$  ppm), num leito de AE 0-3 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{méd}=18,8$  °C. ....**Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.26 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=108$  ppm), num leito de AE 0-0,5mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{méd}=22,1$  °C. ....**Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.27 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=1078,48$  ppm), num leito de AE 0,5-3 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{méd}=21,9$  °C. ....**Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.28 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=987,38$  ppm), num leito de AE 0-3 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{méd}=19,1$  °C. ....**Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.29 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=1037$  ppm), num leito de AE 0-0,5 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{méd}=22,1$  °C. ....**Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.30 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=11,4$  ppm), num leito de AE 0,5-3 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{méd}=18,9$  °C. ....**Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.31 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=11,6$  ppm), num leito de AE 0-3 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{méd}=21,0$  °C. ....**Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.32 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=11$  ppm), num leito de AE 0-0,5 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{méd}=19,3$  °C. ....**Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.33 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=100$  ppm), num leito de AE 0,5-3 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{méd}=21,5$  °C. ....**Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.34 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=108$  ppm), num leito de AE 0-3 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{méd}=21,7$  °C. ....**Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.35 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=112$  ppm), num leito de AE 0-0,5 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{méd}=19,1$  °C. ....**Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.36 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=943$  ppm), num leito de AE 0,5-3 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{méd}=21,7$  °C. ....**Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.37 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=1020$  ppm), num leito de AE 0-3 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{méd}=22,2$  °C. ....**Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.38 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=983$  ppm), num leito de AE 0-0,5 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{méd}=21,8$  °C. ....**Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.39 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=1010$  ppm), num leito de CAG 0,075-0,5 mm, à velocidade de filtração de 2,95 m/h e  $T_{méd}=22,3$  °C. ....**Error! Bookmark not defined.**
- Tabela 9.40 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=1000$  ppm), num leito de CAG 0,5-1 mm, à velocidade de filtração de 2,66 m/h e  $T_{méd}=23,4$  °C. ....**Error! Bookmark not defined.**



## Índice de Figuras

Figura 2.1 – Esquema da montagem utilizada nos ensaios de remoção de metais pesados de soluções aquosas por leitos filtrantes .....	35
Figura 2.2 – Montagem utilizada nos ensaios de remoção de metais pesados de soluções aquosas por leitos filtrantes. ....	36
Figura 2.3 – Detalhe da montagem utilizada nos ensaios de remoção de metais pesados de soluções aquosas por leitos filtrantes: câmara de filtração, sem leito no interior e manómetro. ....	36
Figura 3.1 – Difractograma da argila expandida fracção 0-0,5 mm. (Q – Quartzo, H – Hercynite, C – Calcite, P – Portlandite, A – Anorthite) .....	42
Figura 3.2 – Difractograma da argila expandida fracção 0,5-3 mm. (Q – Quartzo, H – Hercynite, C – Calcite, P – Portlandite, A – Anorthite) .....	42
Figura 3.3 – Difractograma da argila expandida fracção 03 mm. (Q – Quartzo, H – Hercynite, C – Calcite, P – Portlandite, A – Anorthite) .....	43
Figura 3.4 – Evolução do potencial zeta com o valor de pH, para a argila expandida e carvão activado granulado (CAG). ....	44
Figura 3.5 – Distribuição granulométrica das várias fracções de argila expandida e materiais de comparação, obtidas por peneiração. ....	45
Figura 4.1 – Quedas de pressão, máxima e mínima, para diferentes fluxos, através de leitos de argila expandida e de materiais usados como comparação (CAG e areia).50	
Figura 4.2 – Curva de Camp, que representa $C_D/Re$ em função de $Re$ , em escala logarítmica [46]. ....	52
Figura 4.3 – Imagem fotográfica das várias fracções de argila expandida. ....	53
Figura 4.4 – Imagens fotográficas (ampliação 1,19x) de AE 0,5-3 mm.....	54
Figura 4.5 – Imagem fotográfica (ampliação 1,14x) de AE 0-3 mm.....	55
Figura 4.6 – Imagem fotográfica (ampliação 1,29x) de AE 0-0,5 mm.....	55
Figura 4.7 – Imagem fotográfica (ampliação 1,49x) de CAG 0,075-0,5 mm.....	56
Figura 4.8 – Imagem fotográfica (ampliação 1,19x) de CAG 0,5-1 mm.....	56
Figura 5.1 – Representação da % de remoção da turbidez em função do nº de passagens de 100 ml de solução $C_0= 42$ a $44,7$ UNT, para leitos de AE 0,5-3 mm, de altura (L) variável, e velocidade de filtração= $4,43$ m/h. ....	60
Figura 5.2 – Representação da % de remoção da turbidez em função do nº de passagens de 100 ml de solução $C_0= 37$ a $58$ UNT, para leitos de AE 0-3 mm, de altura (L) variável. ....	60
Figura 5.3 – Representação da % de remoção da turbidez em função do nº de passagens de 100 ml de solução $C_0= 37$ a $48,3$ UNT, para leitos de AE 0-0,5 mm, com altura (L) e velocidade de filtração variáveis.....	61
Figura 5.4 – Representação da % de remoção da turbidez em função do nº de passagens de 100 ml de solução $C_0= 199,7$ a $438,7$ UNT, para leitos de AE, com altura (L) = $45,5$ cm e velocidade de filtração variáveis. Resultados obtidos com areia são fornecidos para comparação. ....	63
Figura 5.5 – Representação da % de remoção da turbidez em função do nº de passagens de 100 ml de solução $C_0= 338$ e $551,77$ UNT, para leitos de argila ZA4, calcinada a $600^\circ\text{C}$ , com altura (L) e velocidade de filtração variáveis.....	64
Figura 5.6 – Representação da percentagem de remoção de Ni (II) em função do volume filtrado, para leitos de argila expandida, $C_0=10$ ppm, e velocidade de filtração variável. ....	65
Figura 5.7 – Representação da percentagem de remoção de Ni (II) em função do volume filtrado, para leitos de argila expandida, $C_0=100$ ppm, e velocidade de filtração variável. ....	66

Figura 5.8 – Representação da percentagem de remoção de Ni (II) em função do volume filtrado, para leitos de argila expandida, $C_0=1000$ ppm, e velocidade de filtração variável.....	66
Figura 5.9 – Representação da percentagem de remoção de Ni (II) em função do volume filtrado, para leitos de CAG, $C_0=1000$ ppm, e velocidade de filtração $<0,44$ m/h.....	68
Figura 5.10 – Representação da massa de Ni (II) retido por unidade de massa de material filtrante em função do volume filtrado, para leitos de argila expandida, $C_0=10$ ppm, e velocidade de filtração variável. ....	69
Figura 5.11 – Representação da massa de Ni (II) retido por unidade de massa de material filtrante em função do volume filtrado, para leitos de argila expandida, $C_0=100$ ppm, e velocidade de filtração variável. ....	69
Figura 5.12 – Representação da massa de Ni (II) retido por unidade de massa de material filtrante em função do volume filtrado, para leitos de argila expandida, $C_0=1000$ ppm, e velocidade de filtração variável. ....	70
Figura 5.13 – Representação da massa de Ni (II) retido por unidade de massa de material filtrante em função do volume filtrado, para leitos de CAG, $C_0=1000$ ppm, e velocidade de filtração $<0,44$ m/h. ....	70
Figura 5.14 – Representação da percentagem de remoção de Pb (II) em função do volume filtrado, para leitos de argila expandida, $C_0=10$ ppm, e velocidade de filtração variável.....	73
Figura 5.15 – Representação da percentagem de remoção de Pb (II) em função do volume filtrado, para leitos de argila expandida, $C_0=100$ ppm, e velocidade de filtração variável. ....	73
Figura 5.16 – Representação da percentagem de remoção de Pb (II) em função do volume filtrado, para leitos de argila expandida, $C_0=1000$ ppm, e velocidade de filtração variável. ....	74
Figura 5.17 – Representação da percentagem de remoção de Pb (II) em função do volume filtrado, para leitos de CAG, $C_0=1000$ ppm, e velocidade de filtração variável. ....	75
Figura 5.18 – Representação da massa de Pb (II) retido por unidade de massa de material filtrante em função do volume filtrado, para leitos de argila expandida, $C_0=10$ ppm, e velocidade de filtração variável. ....	75
Figura 5.19 – Representação da massa de Pb (II) retido por unidade de massa de material filtrante em função do volume filtrado, para leitos de argila expandida, $C_0=100$ ppm, e velocidade de filtração variável.....	76
Figura 5.20 – Representação da massa de Pb (II) retido por unidade de massa de material filtrante em função do volume filtrado, para leitos de argila expandida, $C_0=1000$ ppm, e velocidade de filtração variável.....	76
Figura 5.21 – Representação da massa de Pb (II) retido por unidade de massa de material filtrante em função do volume filtrado, para leitos de CAG, $C_0=1000$ ppm, e velocidade de filtração variável. ....	77
Figura 6.1 – Efeito do tempo de contacto na remoção de Pb (II), sem agitação, $m=1$ g adsorvente/100 ml. ....	82
Figura 6.2 – Efeito da concentração inicial na remoção de Pb (II), sem agitação, $m=1$ g adsorvente/100 ml, $t_{\text{contacto}}$ (AE 0-0,5 mm)= 24h e $t_{\text{contacto}}$ (AE 0-3 mm; AE 0,5-3 mm)= 48h. ....	83
Figura 6.3 – Isotérmicas de Freundlich para a remoção de Pb (II), sem agitação, $m=1$ g adsorvente/100 ml, $T_{\text{amb.}}$ .....	84
Figura 6.4 – Isotérmicas de Langmuir para a remoção de Pb (II), sem agitação, $m=1$ g adsorvente/100 ml, $T_{\text{amb.}}$ .....	84
Figura 6.5 – Efeito do tempo de contacto na remoção de Ni (II), sob agitação, $m=0,1$ g adsorvente/100 ml, $C_0= 10$ ppm, $T_{\text{amb.}}$ .....	87

Figura 6.6 – Efeito da quantidade de adsorvente na remoção de Ni (II), sob agitação, $C_0=10$ ppm, $T_{amb}$ , $t_{contacto}$ (AE 0-0,5 mm) =60 min., $t_{contacto}$ (AE 0-3 mm) =80 min e $t_{contacto}$ (AE 0,5-3 mm) =100 min.....	88
Figura 6.7 – Efeito da concentração inicial na remoção de Ni (II), sob agitação, $t_{contacto}$ (AE 0-0,5 mm) =60 min., $t_{contacto}$ (AE 0-3 mm) =80 min e $t_{contacto}$ (AE 0,5-3 mm) =100 min e $m$ (AE 0-0,5 mm) =2,5 g/100 ml., $m$ (AE 0-3 mm) = 4 g/100 ml, $m$ (AE 0,5-3 mm) = 1 g/100 ml. ....	88
Figura 6.8 – Isotérmicas de Freundlich para a remoção de Ni (II), sob agitação, $T_{amb}$ .....	89
Figura 6.9 – Isotérmicas de Langmuir para a remoção de Ni (II), sob agitação, $T_{amb}$ .....	90

## Lista de símbolos

$b$  – constante de Langmuir  
 $B_L$  – coeficiente de massa externo  
 $C$  – concentração final  
 $C_e$  – concentração de equilíbrio  
 $C_D$  – coeficiente de arrasto  
 $C_s$  – concentração do soluto na superfície do adsorvente  
 $C_t$  – concentração no tempo  $t$   
 $C_0$  – concentração inicial  
 $d$  – diâmetro  
 $d_H$  – diâmetro hidráulico  
 $d_m$  – diâmetro médio de peneiração  
 $D$  – coeficiente de difusão  
 $\epsilon = \epsilon_0$  – porosidade do leito  
 $g$  – constante de gravidade  
 $H_0$  – perda de carga inicial prévia à deposição de partículas  
 $J$  – taxa de transferência por unidade de área de secção  
 $K$  – constante de Cranen-Kozeny  
 $K_w$  – taxa inicial de difusão intraparticular  
 $L$  – profundidade do leito  
 $\mu$  – viscosidade da água  
 $m$  – massa de adsorvente  
 $M = m_L$  – massa do leito  
 $1/n$  – intensidade de adsorção do adsorvente  
 $P_{He}$  – pressão de Hélio  
 $\rho$  – densidade  
 $\rho_e$  – densidade de empacotamento  
 $\phi$  – esfericidade  
 $q_{mix}$  – capacidade de adsorção de um metal na presença de outros  
 $q_0$  – capacidade de adsorção de um metal único em solução  
 $q_t$  – quantidade de metal adsorvido no tempo  $t$   
 $r^2$  - coeficiente de correlação  
 $Re$  – número de Reynolds  
 $S$  – área superficial específica por unidade de volume

$t$  – tempo  
 $T$  – turbidez final  
 $T_o$  – turbidez inicial  
 $T_{\text{méd}}$  – temperatura média  
 $U_q$  – velocidade de queda  
 $v_f$  – velocidade de filtração  
 $V$  – volume  
 $V_{\text{célula}}$  – volume da célula  
 $V_f$  – volume aparente  
 $V_{\text{referência}}$  – volume de referência  
 $\eta$  – viscosidade cinemática  
 $Y_e$  – massa de metal adsorvido por massa de adsorvente  
 $X$  – coordenada no espaço

## **1 Introdução**

## 1.1 A problemática dos resíduos industriais

A Comunidade Europeia possui uma política de resíduos, estabelecida na Resolução do Conselho de 7 de Maio de 1990, por estar ciente que o crescimento económico leva à produção de maior quantidade de resíduos. A valorização e utilização de resíduos, ainda no mesmo documento, são consideradas essenciais e componentes complementares de um sistema eficaz de gestão de resíduos, e devem ser encorajadas nos casos em que a produção de resíduos não puder ser evitada, desde que sejam efectuadas em condições aceitáveis do ponto de vista do ambiente. O artigo n.º 6 dessa mesma resolução salienta que todas as medidas destinadas a incentivar a valorização devem ser acompanhadas por medidas adequadas de controlo ambiental, incluindo legislação normativa e códigos de boa conduta [1].

A possibilidade de redução dos resíduos gerados nos diferentes processos produtivos apresenta limites técnicos objectivos que entroncam no 3º Principio da Termodinâmica. Resíduos, portanto, sempre existirão.

Há uma década, o estímulo à valorização, reutilização e reciclagem de resíduos industriais em conjugação com uma política de desencorajamento à descarga em aterros, constava do Plano Nacional da Política do Ambiente (PNPA) [2] como uma das principais medidas para minorar o problema dos resíduos industriais. A política de protecção ambiental hoje vigente em Portugal é voltada quase que exclusivamente para a deposição controlada dos resíduos, que no entanto apresenta limites diversos. Os aterros controlados são um desperdício por tempo indefinido dos recursos materiais que neles são depositados, do volume ocupado e, nalguns casos do próprio solo.

Para controlar o risco de acidentes, a normalização destes aterros tem recebido aperfeiçoamentos constantes. O elevado custo de deposição é um factor limitante de qualquer política, pelo que qualquer alternativa de valorização mais económica se torna bastante apelativa.

Segundo o artigo 3.º do Decreto-lei n.º 239/97 de 9 de Setembro [3], entende-se por **valorização**, “as operações que visem o reaproveitamento dos resíduos, identificadas em portaria do Ministério do Ambiente”. Enquadrada por este conceito, a valorização dos rejeitados da produção de argila expandida como meio filtrante de água, é uma tentativa de fornecer uma alternativa útil e viável à deposição em aterro, e que será desenvolvida na presente dissertação.

## 1.2 Qualidade da água: Legislação em vigor

A legislação em vigor em Portugal, respeitante à qualidade da água é definida pelo Decreto-Lei nº 236/98, de 1 de Agosto, publicado em Diário da República – I série, de 1 de Agosto de 1998 [4], que estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos.

A secção III, do cap. II, do Decreto-Lei nº 236/98, de 1 de Agosto (águas para consumo humano) foi revogada pelo Decreto-Lei nº 243/2001, de 5 de Setembro [5], que aprova as normas relativas à qualidade da água destinada ao consumo humano transpondo para direito interno a Directiva nº 98/83/CE, do Conselho, de 3 de Novembro, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano

Considerando que as águas residuais brutas provenientes do sector de actividade de tratamentos de superfície têm grande significado do ponto de vista de impacte ambiental, sobretudo pela presença de substâncias particularmente tóxicas, surgiu a Portaria nº 1030/93, de 14 de Outubro [6], que apresenta as normas relativas à descarga de águas residuais no meio receptor natural – água ou solo – de unidades industriais do sector dos tratamentos de superfície.

Na Tabela 1.1 apresenta-se um resumo dos limites impostos para diferentes tipos de águas relativamente aos contaminantes em estudo na presente dissertação: níquel, chumbo e sólidos em suspensão (turbidez).

A metodologia utilizada neste trabalho gera os resultados em UNT (*NTU: Nephelometric Turbidity Unit*), unidade usada no tratamento de águas, como aconselhado pela U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency). A legislação portuguesa actualmente em vigor utiliza esta unidade em detrimento de mg/l (escala SiO<sub>2</sub>).



Tabela 1.1 - Valores máximos admissíveis e recomendados, paramétricos e limites de emissão presentes na legislação Portuguesa, para alguns contaminantes, em função da utilização/destino da água

		Níquel (mg/l)	Chumbo (mg/l)	Turbidez (UNT)
Tratamento superfície <sup>(1)</sup>	VMA	5,0	1,0	n.a.
Águas doces sup. consumo humano <sup>(2)</sup>	VMA	-	0,05	n.a.
	VMR	-	-	n.a.
Consumo humano <sup>(3)</sup>	Valor paramétrico	0,020 <sup>(10)</sup>	0,025 <sup>(8),(10)</sup> 0,010 <sup>(9),(10), (11)</sup>	4 <sup>(12)</sup>
Rega <sup>(4)</sup>	VMA	2,0	20	n.a.
	VMR	0,5	5,0	n.a.
Águas doces superficiais <sup>(5)</sup>	VMA	0,05	0,05	n.a.
Descarga águas residuais <sup>(6)</sup>	VLE	2,0	1,0	n.a.
Águas balneares <sup>(7)</sup>	VMA	n.a	-	n.a.
	VMR		-	

**VMA** – valor máximo admissível; **VMR** – valor máximo recomendável; **n.a.** - não aplicável;

**VLE** – valor limite de emissão, entendido como média mensal, definida como média aritmética das médias diárias referentes aos dias de laboração de um mês, que não deve ser excedido. O valor diário, determinado com base numa amostra representativa da água residual descarregada durante um período de 24 h, não poderá exceder o dobro do valor médio mensal (a amostra num período de 24 h deverá ser composta tendo em atenção o regime de descarga das águas residuais produzidas);

**Valor paramétrico** – valor especificado ou uma concentração máxima ou mínima para uma propriedade, elemento, organismo ou substância, tendo em atenção as notas de rodapé nelas incluídas;

**(1)** – Normas de descarga de águas residuais do sector dos tratamentos de superfície, Portaria nº 1030/93, de 14 de Outubro [6];

**(2)** - Qualidade das águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano, Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto, Anexo I [4];

**(3)** – Água destinada ao consumo humano fornecida por sistemas de abastecimento público, redes de distribuição, camiões ou navio-cisterna, ou utilizada numa empresa de indústria alimentar ou posta à venda em garrafas ou outros recipientes, Decreto-Lei nº 243/2001, de 5 de Setembro, Anexo I, parte B) e C) [5];

**(4)** – Qualidade das águas destinadas à rega, Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto, Anexo XVI [4];

**(5)** – Objectivos Ambientais de qualidade mínima para as águas doces superficiais, Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto, Anexo XXI [4];

**(6)** – Valor limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais, Decreto-Lei 236/98 de 1 de Agosto, Anexo XVIII [4];

**(7)** – Qualidade das águas balneares, Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto, Anexo XV [4];

**(8)** – de 25 de Dezembro de 2003 até 25 de Dezembro de 2013;

**(9)** – após 25 de Dezembro de 2013;

**(10)** – O valor aplica-se a uma amostra de água destinada ao consumo humano obtida na torneira, por um método de amostragem adequado, e recolhida de modo a ser representativa do valor médio mensal ingerido pelos consumidores;

(11) – Quanto à água a que se refere o n.º 1, alíneas a), b) e d), do artigo 7º, este valor deverá ser respeitado o mais tardar 15 anos civis após a entrada em vigor da Directiva n.º 98/83. No período compreendido entre 5 e 15 anos, após a entrada em vigor da Directiva n.º 98/83, o valor paramétrico para o chumbo será de 25 µg/l Pb. Deverão ser tomadas todas as medidas necessárias para reduzir, tanto quanto possível, a concentração do chumbo na água destinada ao consumo humano durante o período necessário ao cumprimento do valor paramétrico. A aplicação destas medidas deverá, prioritariamente, privilegiar os pontos em que as concentrações de chumbo na água destinada ao consumo humano são as mais elevadas;

(12) – no caso das águas superficiais, o valor paramétrico da turvação à saída do tratamento deve ser = 1 UNT.

### 1.3 Contaminantes: origem e aspectos de saúde

A remoção de metais pesados de soluções aquosas é necessária devido à sua presença frequente nos efluentes de muitas indústrias, incluindo as de electrodeposição, acabamento metálico, metalurgias, tanoaria, indústria química e de fabrico de baterias. O interesse crescente nesta problemática deve-se ao facto dos metais pesados serem absorvidos por organismos aquáticos e entrarem directamente na cadeia alimentar constituindo um risco para os humanos [7].

O níquel é usado em instalações fabris de galvanização e encontra-se presente nos seus efluentes. Cerca de 40% do níquel produzido é usado em fábricas de aço, baterias de níquel e na produção de algumas ligas.

As consequências do contacto com o níquel, a nível de saúde, são várias. O aparecimento de dermatoses em alguns trabalhadores ligados à electrodeposição, polimento, tintas e pigmentos pode ser atribuído ao envenenamento por níquel [8].

O níquel é comum mesmo na água potável. A maioria do níquel é excretado, mas no entanto pode ocorrer alguma absorção através do tracto gastrointestinal. O organismo necessita de quantidades reduzidas, próximas de 200 a 500 µg/dia, que são proporcionadas na dieta diária.

Os compostos de níquel são cancerígenos por via inalatória e por via intravenosa em cobaias de laboratório. No homem, a incidência dos cancros no aparelho respiratório em trabalhadores de refinarias de níquel é significativamente maior. No entanto, ainda não se provou que o níquel seja cancerígeno via exposição oral. Vários estudos sugerem que não é cancerígeno numa concentração de 5 mg/l na água potável dada a ratos.

Por ingestão, a USEPA considera o níquel inclassificável no que respeita ao efeito cancerígeno nos humanos [9].

Como a maioria dos metais pesados, o chumbo é perigoso em concentrações reduzidas e sofre bioacumulação na cadeia alimentar [10].

A produção mundial de chumbo excede os 3 milhões de toneladas por ano [11].

A exposição ao chumbo está associada a uma série de efeitos patofisiológicos incluindo interferências com a síntese sanguínea, anemia, danos nos rins, desajustes da função reprodutora, interferências com o metabolismo da vitamina D, desajuste no reconhecimento cognitivo, atraso no desenvolvimento neurológico e físico e elevação da tensão arterial [9].

O chumbo pode atravessar a placenta e provocar danos no desenvolvimento do sistema nervoso do feto [11].

A U.S.EPA classificou o chumbo como provável cancerígeno para o homem [9].

Os sólidos em suspensão na água constituem veículos de transporte de contaminantes indesejáveis, tanto orgânicos como inorgânicos, causadores de odores, corantes e contaminantes microbianos potencialmente causadores de doenças. Pelo reconhecimento destes motivos os limites de turbidez tornaram-se mais restritivos em determinados países, tais como o Canadá [12]. A turbidez é uma medida não específica da quantidade de material particulado na água (por exemplo, argila, areia, matéria orgânica e inorgânica finamente dividida, microrganismos), e mede-se detectando a quantidade de luz dispersada pelas partículas de uma amostra, relacionada com a quantidade dispersada por uma solução ou suspensão de referência.

A turbidez foi utilizada durante muitas décadas como indicador de qualidade de água potável e como indicador de eficiência dos processos de filtração e coagulação. É uma medida relativamente grosseira, detectando uma ampla variedade de partículas de várias origens; não proporciona informação acerca da natureza das partículas [9].

## **1.4 Tratamento de água**

### **1.4.1 Filtração em leito granular**

O processo de filtração através de um leito usa-se principalmente para remover material particulado da água [13]. Na presente dissertação uma outra utilização deste processo é apresentada: a remoção de metais pesados.

Os filtros de leito granular encontram-se compreendidos na respectiva classificação de filtros de material poroso granular. Têm provas dadas na remoção de uma vasta gama de partículas, de origem microbiana, com baixas densidades, até partículas inorgânicas com elevada densidade, tais como óxidos de ferro ou titânio [14],[13]. Nos últimos anos tem-se verificado um crescente interesse no uso da filtração por membrana, em vez da utilização do leito granular [13].

A areia é o material clássico utilizado como leito filtrante, mas são comuns os filtros de leito granular de carvão de antracite e carvão activado. Estes podem ser utilizados isoladamente ou em sistemas de camada dupla ou tripla de meios [13].

Existem basicamente dois tipos de filtros de areia [15]:

- (i) Filtros caracterizados por baixas velocidades de filtração, usando areia de granulometria mais baixa e que requerem limpezas menos frequentes;
- (ii) Filtros rápidos, que operam a velocidades de filtração mais elevadas e cujo material constituinte é mais grosseiro. Necessitam de limpezas frequentes;

O sistema de filtração com leitos de areia, a velocidades baixas, é um dos processos mais antigos usados na remoção de contaminantes de águas superficiais para a produção de água para consumo. Devido à sua simplicidade, eficiência e economia, os filtros de areia são apropriados para o tratamento de água, especialmente em países em vias de desenvolvimento.

Estes filtros operam a velocidades de filtração muito baixas (0,1 ml/h) usando areia muito fina (0,2 mm) e usualmente operando sem adição prévia de cloro [16]. O leito é constituído por 0,6 m a 1,2 m de areia fina suportada por camadas de gravilha com 0,2 m a 0,3 m de espessura [15].

A filtração rápida em leito granular, formalmente conhecida como “filtração rápida em areia”, consiste na passagem de água pré-tratada através de um leito granular a velocidades entre 5 a 25 m/h [13]. Os filtros rápidos são usualmente constituídos por 0,6 m a 0,8 m de areia grosseira suportada por várias camadas de gravilha fina e grosseira, de forma a originar um leito com 1,0 m a 1,3 m de altura, no total [15].

A evolução dos materiais utilizados em filtros rápidos passou pela areia fina, filtros de um único material com 0,5 a 0,9 m de profundidade, até com camada dupla e, posteriormente tripla, com profundidade semelhante.

Todavia, mais tarde, aumentou o interesse prático por filtros de leito profundo (1,2 a 1,8 m) constituídos por um único material, mais grosseiro [13].

#### **1.4.1.1 Propriedades importantes dos leitos granulares**

Tamanho e forma da partícula, densidade e dureza (resistência e durabilidade) e porosidade do leito são as propriedades chave do meio filtrante, uma vez que determinam a permeabilidade, rendimento de filtração, facilidade de construção, estabilidade e longevidade dos filtros [13],[15].

Outras propriedades são igualmente importantes: estabilidade estrutural (especialmente em situações em que não se encontra confinado); resistência à erosão interna de finos; baixa susceptibilidade de congelar; baixa susceptibilidade à agressão de sais, ataque químico e perda de solução [15].

##### Forma e esfericidade dos grânulos

Em geral, é desejável que as partículas sejam essencialmente equidimensionais na forma, uma vez que auxilia a distribuição do fluxo e também facilita o empacotamento dos constituintes mais finos e grosseiros, e deste modo melhora a eficiência do filtro.

A segunda característica importante na forma das partículas é a esfericidade, sendo importante que as partículas sejam esféricas em vez de angulares.

Estas características são igualmente importantes ao afectarem os requisitos do caudal da lavagem do meio em contra-corrente. Num filtro constituído por agregados, a forma é uma propriedade tão importante como a resistência [13],[15].

A literatura de engenharia química define a esfericidade (?) como a relação entre a superfície de uma esfera de igual volume (diâmetro  $d_{eq}$ ) e a superfície da partícula.

##### Densidade dos grãos /ou peso específico

A densidade do grão, massa por unidade de volume do grão, é importante porque afecta os requisitos do fluxo na lavagem contra-corrente [13].

### Dureza dos grânulos

A dureza dos grãos do filtro é importante para a sua durabilidade durante uma utilização a longo prazo como meio filtrante. É uma prova difícil de se aplicar a partículas pequenas. O CAG e o carvão de antracite possuem baixos valores de dureza. A areia, por sua vez, é muito dura [13]. A durabilidade pode ser definida como a resistência do agregado sob as condições de trabalho às variações cíclicas de temperatura, carga, teor de humidade, congelação e ambiente químico. O desgaste das partículas leva ao aumento do conteúdo em finos e pode alterar a sua eficiência e *design* em termos de distribuição granulométrica (mais relevante para filtros multi-estratificados) [15].

### Porosidade de leitos fixos

A porosidade de leito fixo é uma relação entre o volume de vazio e volume total do leito, expresso como fracção decimal ou percentagem. Influência na perda de carga do caudal a filtrar assim como na capacidade de retenção de contaminantes.

A porosidade de leito fixo encontra-se dependente da esfericidade dos grânulos. Os grânulos com menores esfericidades apresentam maior porosidade.

A porosidade do leito filtrante granular é maior próximo da parede do filtro. Tal pode ser importante em pequenas colunas filtrantes à escala piloto porque a porosidade dos leitos torna-se maior do que considerando leitos de grande escala, e afecta a remoção de contaminantes e o comportamento de estudo de perda de carga durante a filtração. É por isso natural utilizar colunas com cerca de 50% do diâmetro dos maiores grânulos a serem estudados para minimizar o referido efeito [13].

#### **1.4.1.2 Mecanismo de retenção de partículas em filtração de leito profundo**

A eficiência de um filtro depende de um número de parâmetros físicos conhecidos (tamanho e forma dos grânulos filtrantes, profundidade do leito, velocidade superficial do líquido, porosidade do leito) e características físicas das suspensões de partículas (tamanho da partícula, distribuição granulométrica, concentração, forma e densidade).

Em adição, a eficiência de um filtro para capturar material particulado depende fortemente da natureza química da superfície, tanto do meio filtrante como das partículas, sendo esta fortemente influenciada pela química da água (pH, força iónica, concentrações de iões específicos) [14],[13].

A acção de um leito filtrante em remover matéria fina em suspensão é um assunto complexo, ainda não totalmente compreendido, sendo uma combinação de (i) crivagem física (*straining*), se a partícula é maior que a abertura mais pequena por onde a água flui, (ii) forças físicas que determinam a aproximação das partículas aos grãos de areia [13],[15].

A crivagem (*straining*) pode ocorrer interna ou externamente ao meio filtrante e é baseada no tamanho das partículas. A crivagem externa exclui a entrada de partículas com diâmetro equivalente aos dos poros do meio. A crivagem interna ocorre quando as partículas têm diâmetro equivalente à gama mais baixa dos diâmetros dos poros dos grânulos.

Uma vez capturadas, as pequenas partículas podem actuar como colectores. Se um número suficiente de partículas for capturado num canal de um poro, forma-se uma “ponte” que bloqueia escoamentos futuros nesse mesmo poro. Este fenómeno é dependente da concentração de partículas em meio aquoso. Se esta for suficientemente alta os poros do meio filtrante podem ficar bloqueados [17].

Finalmente, as forças intermoleculares podem permitir capturar pequenas partículas, implicando duas etapas: o transporte do material suspenso para o meio filtrante e a ligação dessas partículas ao meio ou a outras partículas previamente depositadas no leito. Entre os vários mecanismos de transporte, é aceite que os dominantes são a intercepção, difusão Browniana, hidrodinâmica, e sedimentação, que são afectados por tamanho e forma dos grânulos filtrantes, temperatura e densidade do fluido, e tamanho e forma das partículas em suspensão. Para as partículas mais pequenas, a difusão tem um papel fundamental, enquanto que para as partículas maiores, a sedimentação torna-se dominante. Existe um tamanho crítico de 1  $\mu\text{m}$  para o qual a eficiência de transporte é mínima [12].

Depois de serem transportadas para o filtro, se as condições químicas da superfície forem adequadas, a ligação das partículas ao meio pode ocorrer. À medida que a superfície do meio vai ficando coberta de material depositado, as forças superficiais de curto alcance devem ser favoráveis para que ocorra a agregação. O processo de deposição vai-se tornado similar ao processo de coagulação em suspensão. As partículas individuais ou agregadas interagem com as previamente depositadas, levando a um número crescente de partículas depositadas nos poros [13],[14]. Por outro lado, a repulsão ocorre quando o meio filtrante e as partículas em suspensão transportam cargas semelhantes [12].

A deposição conduz à remoção de partículas em suspensão, mas ao mesmo tempo, também leva à incorporação adicional de água nos agregados de partículas já depositados, aumentando assim o volume do depósito, diminuindo a densidade dos mesmos e acelerando a taxa à qual a porosidade estará saturada. É este o fenómeno que parece ter um dominante, mas não apreciado, papel na *performance* dos filtros de material granulado [14].

Apesar deste tipo de filtração ser objecto de estudo de muitos anos de pesquisa, ainda não existem modelos analíticos aceitáveis que descrevam o processo e que permitam a optimização não empírica dos parâmetros de funcionamento. Isto é em parte devido aos baixos custos do processo quando comparados com as alternativas que permitem alcançar níveis de qualidade da água equivalentes, tais como a ultrafiltração por membranas, e também, em parte devido à complexidade dos sub-processos químicos e físicos que controlam a deposição de partícula [14].

Como resultado da falta de modelos analíticos para descrever o processo, a maioria dos engenheiros dimensiona os filtros de material granular com base na experiência anterior, ou seja, com elevado grau de empirismo [14].

#### **1.4.1.3 Desprendimento de partículas e perda de carga, em filtração de leito profundo**

Durante um intervalo de tempo considerável, a controvérsia sobre se havia ou não desprendimento de partículas depositadas em leitos de filtração, ocupou a atenção de um certo número de investigadores. Os trabalhos primordiais não consideravam o desprendimento das partículas. A opinião foi-se modificando gradualmente em favor da ocorrência de desprendimento, pelo menos em estágios mais avançados da filtração.

A retenção de partículas num leito filtrante requer que as forças de adesão entre a partícula retida e o colector (i.e., um dos grânulos do filtro) estejam, pelo menos, em equilíbrio com a força hidrodinâmica que tende a desprender a partícula. As partículas retidas no filtro são sujeitas a forças de arrasto causadas pelo escoamento do líquido e qualquer aumento no caudal de filtração impede a deposição de partículas ou tende a promover o desprendimento das partículas retidas, porque as forças de arrasto são directamente dependentes da velocidade do fluído intersticial [18].

O desprendimento das partículas em filtração ocorre quando a força hidrodinâmica se sobrepõe à força de adesão, ou seja, quando se dá a sobreposição das forças de corte



em relação às forças de ligação. Também pode ser resultado da instabilidade causada pela chegada de outras partículas [18].

As partículas podem-se desprender por três mecanismos: rolamento (*rolling*), deslizamento (*sliding*) e elevação (*lifting*) [18].

Bai *et al.* [18] verificaram nos seus ensaios que, quer para a operação normal dos filtros, quer para as situações em que o caudal, e consequentemente o gradiente da perda de carga no filtro, foram subitamente aumentados, o desprendimento de partículas ocorre quando um elevado gradiente de perda de carga está presente no filtro. As maiores partículas depositadas têm tendência mais acentuada para serem desprendidas por forças de corte, enquanto que as partículas mais pequenas não são afectadas. O desprendimento de partículas é mais provável em filtros de granulometria maior.

O tamanho do meio a escolher, de forma a evitar os aspectos negativos que advêm da perda de carga nos filtros, é um parâmetro bastante complexo. Material com maior tamanho origina menor perda de carga inicial durante a filtração, mas parece que a taxa da perda de carga será maior devido à menor densidade das partículas depositadas (no seu conjunto) [14].

A forma dos materiais que constituem os filtros também tem influência nas perdas de carga verificadas. Materiais com alto grau de esfericidade têm vantagens associadas com a facilidade de fluidização. Em contraste, partículas que são significativa ou completamente não esféricas criam elevada queda de pressão no leito, causando descontinuidades no processo. O factor de forma  $S$  (que é representativo do grau de esfericidade) foi considerado um factor importante na aquisição de um fluxo livre de turbulência [19].

A perda de pressão num leito de material granular, com tamanho de partícula e velocidades de filtração usadas normalmente na filtração, pode ser modelizada com a equação de Cranen-Kozeny. O gradiente de perda de carga através de uma determinada camada do leito com profundidade  $\Delta x$  é dado por

$$l_0 = \Delta H_0 / \Delta x = \frac{1}{2} f \cdot \frac{S_{og} \cdot k}{(g \cdot e_0^3)} \quad (1)$$

onde  $\Delta H_0$  = perda de carga inicial prévia à deposição de partículas

$v_f$  = velocidade de filtração

$\eta$  = viscosidade cinemática

$g$  = constante de gravidade

$k$  = coeficiente de Cranen-Kozeny = 5

$e_0$  = porosidade do meio

$S_{og}$  = área específica do meio  $= [6(1 - e_0) / (\eta \cdot d_H)] =$  parâmetro S

$\phi$  = esfericidade

Esta equação semi-empírica é a base da maioria dos modelos desenvolvidos para a perda de carga nos filtros [14].

## **1.4.2 Adsorção**

### **1.4.2.1 Remoção de metais pesados**

Muitos processos têm sido desenvolvidos para remover metais dos efluentes industriais. A remoção de metais pesados em efluentes líquidos, antes da sua descarga no ambiente pode ser conseguida por vários processos tais como precipitação química, coagulação-floculação, redução electroquímica, evaporação, reacção com sílica, sedimentação, precipitação directa, electrodialise, extracção com solventes, osmose inversa, filtração por membrana, nanofiltração e troca iónica [8],[20],[21],[22]. Estes processos não são, por vezes, suficientemente efectivos ou selectivos, além de serem muito dispendiosos. Por isso, não são adequados em aplicações industriais de escala reduzida. A osmose inversa e a nanofiltração, por exemplo, são processos caracterizados por exigirem altas pressões, e apesar de removerem uma mais vasta gama de poluentes, acarretam elevado consumo energético [20],[23].

Os métodos mais utilizados na remoção dos poluentes são a coagulação-floculação e a precipitação química, uma vez que os metais pesados podem ser precipitados como hidróxidos insolúveis a pH elevados [22].

Apesar de ser o processo mais usado na remoção de metais pesados, a precipitação química produz uma elevada quantidade de lamas que necessitam de ser armazenadas em aterros de resíduos perigosos. Além disso, o metal precipitado é economicamente irrecuperável [21]. Outro ponto fraco é que na maioria das vezes a precipitação não reduz suficientemente a concentração de contaminante para satisfazer os requisitos de qualidade da água [24].

Os elementos vestigiais na água são tão numerosos que apenas uma combinação de vários processos de tratamento pode providenciar a qualidade desejada ao efluente e apenas um processo não específico como é a adsorção parece ser apropriado para a sua remoção [24].

A adsorção em fase líquida é um outro processo com provas dadas de elevada eficiência de remoção de sólidos suspensos, corantes, odores e poluentes orgânicos provenientes de processos ou de efluentes líquidos [25], [26]. Na remoção de metais pesados é bastante efectivo, capaz de remover concentrações muito baixas da solução, destacando-se dos restantes processos de tratamento especialmente por ser simples e económico [8],[20].

A adsorção é um processo de transferência de massa onde uma substância é transferida da fase líquida para a superfície de um sólido, e mantendo-se ligada por forças químicas e físicas [24]. No caso concreto da adsorção de iões metálicos, estes são atraídos para uma superfície carregada negativamente, sem que haja troca de iões ou electrões [27].

#### **1.4.2.2 Adsorventes**

O carvão activado (em pó ou granular) é considerado o adsorvente universal, devido às suas propriedades físicas inerentes: elevada área superficial, estrutura porosa, elevada capacidade de adsorção e extensa superfície reactiva, que o tornam extremamente versátil [21].

As características adsorptivas do carvão activado são determinadas pelas suas estruturas porosas (magnitude e distribuição do volume dos poros) e química da superfície (tipo e qualidade de ligação heteroatómica dos grupos funcionais à superfície). A existência de grupos funcionais como carboxilos, fenóis, aldeídos, cetonas, quinonas, hidroquinonas, etc., tem sido postulado como determinante. A alteração eléctrica dos grupos superficiais pode realçar ou diminuir a adsorção das moléculas alvo na superfície do carvão. Se o contaminante tiver a mesma carga electrostática que a superfície do carvão, ocorre repulsão, que leva a uma diminuição da adsorção. No entanto se tiverem cargas opostas, a adsorção aumenta [28].

Basicamente a estrutura dos carvões activados contém poros classificados em três grupos, microporos (tamanho <2nm), mesoporos (2-50 nm) e macroporos (> 50 nm). Normalmente, os microporos constituem 95% da área superficial total de carvões activados comuns [25].

Sendo reconhecido por possuir uma óptima capacidade de adsorção de poluentes orgânicos, muitas vezes o uso do carvão activado é limitado pelo elevado custo. Tal facto levou os investigadores a prepararem carvão activado a partir de resíduos (por exemplo, caroços de fruta [25],[28] ou a procurarem adsorventes substitutos mais económicos como alguns produtos agrícolas e florestais, ou resíduos. Exemplos como cinzas volantes, sílica gel, resíduos de lã, lamas do alto-forno e materiais argilosos (bentonite, caulinite, montmorillonite, terra de diatomáceas, etc.) possuem eficácia já comprovada para corantes e metais. Destas alternativas, resíduos florestais e/ou agrícolas tais como casca de pinheiro [20],[29], casca de laranja [8], medula da cana do açúcar, serradura, espiga de milho, fibras da casca de coco, casca de arroz, casca de nozes, feijão de soja e casca da semente do algodão parecem ser economicamente atractivos em certos países devido à sua abundância [25].

A capacidade de adsorção de metais pesados nos biomateriais é atribuída a grupos funcionais com capacidade de se ligarem aos metais, tais como os grupos carboxilo, hidroxilo, sulfato, fosfato e amino. De forma geral, o custo desses biomateriais é negligenciável quando comparado com o do carvão activado e de resinas que rondavam os US\$2.0 – US\$4.0/kg (1,5€ – 3€/kg), em 1997 [20].

Na altura de escolher resíduos agrícolas *versus* resíduos industriais como adsorventes, deve-se referir que os primeiros têm outros destinos possíveis que não sejam um aterro: por exemplo, a valorização energética ou a compostagem.

Os resíduos industriais são uma das alternativas possíveis na remoção de metais pesados, e geralmente são gerados como sub-produtos. Uma vez que esses materiais estão disponíveis em grandes quantidades, não são dispendiosos, e normalmente é comum não requererem quase nenhum processamento para aumentar a sua capacidade adsorptiva [30].

Os zeólitos são aluminosilicatos cristalinos que ocorrem naturalmente, e que consistem numa teia de moléculas tetraédricas, ligadas por átomos de oxigénio. Podem ainda ser obtidos a partir de resíduos, como por exemplo, cinzas volantes [31]. Nos últimos 40 anos, os zeólitos têm atraído um interesse crescente por apresentarem propriedades catalíticas, de granulometria e capacidades de troca iónica, preferencialmente para remover iões de metais pesados, o que os torna apelativos para o

tratamento de água.[32] O seu preço é considerado baixo, por volta dos US\$0,03-US\$0,12/kg (0,023€– 0,9€/kg), dependendo da qualidade [30],[33].

#### 1.4.2.3 Interacção iónica

A capacidade de adsorção de um determinado ião pode ser significativamente afectada pela presença de outros. O efeito da interacção iónica no processo de adsorção pode ser representado pela razão entre a capacidade de adsorção para um metal na presença de outros iões metálicos,  $q_{\text{mix}}$ , e a capacidade de adsorção para o mesmo metal quando sozinho na solução,  $q_0$ , de modo a que:

$q_{\text{mix}}/q_0 > 1$  adsorção promovida na presença de outros iões metálicos

$q_{\text{mix}}/q_0 = 1$  não existe nenhuma interacção observável

$q_{\text{mix}}/q_0 < 1$  a adsorção é inibida pela presença de outros iões metálicos [20].

#### 1.4.2.4 Efeito do pH

O pH das soluções aquosas é um factor importante para todos os processos de tratamento de água e águas residuais, particularmente quando se pretende remover iões metálicos. Isto porque afecta, entre outros parâmetros, a especiação dos metais presentes e a consequente compreensão das diferentes eficiências de remoção [23].

Para valores de pH superiores a 8, a solubilidade do chumbo na água diminui, devido à formação de espécies pouco solúveis como  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  e  $\text{PbCO}_3$  [34] e outros autores reportam que a capacidade de adsorção de Ni (II) por argila natural aumenta à medida que se aumenta o valor de pH, e que a baixa capacidade de adsorção, a baixos valores de pH, é aparentemente devida à competição com os iões  $\text{H}^+$  nos locais de adsorção [35].

Como os catiões de metais pesados são completamente libertados em circunstâncias de acidez extrema [8], todas as soluções filtradas devem, portanto, ser acidificadas previamente à sua análise de modo a disponibilizar os iões, evitando que estejam associados a espécies como carbonatos.

#### 1.4.2.5 Importância dos estudos cinéticos

Os estudos cinéticos de adsorção são importantes, uma vez que:

1. os dados podem ser usados para determinar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio;
2. a taxa de adsorção pode ser usada para deduzir modelos que descrevem o comportamento em experiências realizadas em colunas;
3. estes estudos podem ser usados para se perceber a influência de variáveis na sorção de solutos.

Existem essencialmente quatro etapas no processo de adsorção em adsorventes porosos:

1. transferência do soluto da solução para a camada limite da superfície;
2. transporte do soluto da camada limite para a superfície do adsorvente;
3. adsorção dos íons nos locais apropriados;
4. difusão interna do soluto [36].

Uma ou mais das quatro etapas referidas podem controlar a taxa de adsorção à qual o soluto é adsorvido e a quantidade de soluto que é adsorvido nas partículas sólidas [36]. Yu *et al.* [37] assume que a terceira etapa é muito rápida e não é limitante na análise cinética: adsorção é um fenómeno rápido. A primeira e segunda etapas estão relacionadas com a resistência à transferência de massa externa, dependendo de vários parâmetros tais como agitação e homogeneidade da solução. A resistência da camada limite é significativa a velocidades de agitação baixas e a etapa (2) assume uma maior importância no processo de controlo da taxa [36].

A quarta etapa está dependente da resistência à difusão intrapartícula [37].

Devido à natureza porosa de materiais adsorventes, é esperada a possibilidade de transporte de contaminante intrapartícula, nos poros [22].

A resistência à difusão na transferência de massa é maior nas partículas maiores. Devido a vários factores, como o comprimento do percurso de difusão ou resistência na transferência de massa, tempo de contacto, ou bloqueio de algum percurso de difusão, a maioria da superfície interna da partícula pode não ser utilizada para a adsorção e consequentemente esta última poderá ser baixa.

A difusão intrapartícula é caracterizada pela relação entre sorção específica ( $q_t$ ) e a raiz quadrada do tempo ( $\sqrt{t}$ ). Esta relação foi obtida por Weber and Moris

$$q_t = k_w \cdot \sqrt{t} / m^2 \quad (2)$$

em que  $m$  corresponde à massa de adsorvente (g),  $q_t$  à quantidade de metal adsorvido no tempo  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $k_w$  à taxa inicial da difusão intraparticular ( $\text{mg.l}^{-1}.\text{s}^{-0.5}$ ) [36].

Taty-Costodes *et al.* [36] estudaram a difusão intrapartícula pelo modelo de Weber and Moris, para adsorção de Pb (II) e Cd (II) em soluções aquosas, através de serradura de pinheiro. Os resultados experimentais deste modelo demonstraram uma distribuição de dados não linear. A dupla natureza de pontos (linear e curva) foi obtida a diferentes concentrações iniciais; tal indica a existência de difusão intraparticular no processo.

Por sua vez, a transferência de massa externa é caracterizada pela taxa inicial de adsorção do soluto e pode ser calculada pelo declive inicial das curvas  $C_t/C_0$  vs tempo, onde  $C_0$  corresponde à concentração inicial de metal em solução e  $C_t$  à concentração no tempo  $t$  [36].

O modelo apresentado por Yu *et al.* [37] é mais complexo, e permite calcular a taxa de transferência de massa, externa, tendo em consideração a difusão intrapartícula acima referida, e é descrito pela seguinte equação

$$dC_t/dt = -\beta_L S (C_t - C_s) \quad (3)$$

onde  $\beta_L$  é o coeficiente de transferência de massa externo,  $S$  a superfície específica,  $C_t$  a concentração de metal na solução, e  $C_s$  a concentração do soluto na superfície do adsorvente.

Considerando, por hipótese, como negligenciáveis, quer a concentração do soluto à superfície do adsorvente ( $C_s \approx 0$ ) para  $t=0$ , e a taxa de difusão intrapartícula, a equação pode ser simplificada para:

$$d(C_t/C_0)/dt = -\beta_L S \quad (4)$$

De acordo com as condições limite e reformulando as hipóteses:  $C_t \approx C_0$  quando  $t \approx 0$ . Assim a taxa de transferência de massa externa,  $-\beta_L S$ , é aproximada ao declive inicial das curvas  $C_t/C_0$  e é obtida pela derivada (a  $t=0$ ) da linearização polinomial de  $C_t/C_0 = f(t)$ . Tendo em consideração os fundamentos teóricos que advêm das taxas de difusão

intrapartícula, as equações serão mais complexas diferindo de acordo com a forma das partículas. As leis de difusão de Fick através de sólidos, são expressas por:

$$J = -D.(dC/dX) \quad (5)$$

$$dC/dt = D(d^2C/dX^2) \quad (6)$$

onde J é a taxa de transferência por unidade de área da secção, X a coordenada do espaço e D o coeficiente de difusão

A taxa de adsorção (qt) pode ser calculada de acordo com a seguinte equação [37], onde V corresponde ao volume de solução e m à massa de adsorvente:

$$qt = (C_0 - C_t)V/m = [(1 - C_t)/C_0]VC_0/m \quad (7)$$

Sabe-se que a taxa de adsorção é modificada por vários parâmetros como velocidade de agitação, propriedades estruturais do adsorvente (i.e., porosidade, área específica, tamanho da partícula, etc.), propriedades dos íons metálicos (raio iônico, número de coordenação e especificação) [36].

#### 1.4.2.6 Modelos de adsorção: isotérmicas

São vários os modelos de isotérmicas disponíveis para a apresentação do processo de adsorção. As isotérmicas de adsorção são importantes ao descreverem a forma como os solutos interagem com adsorventes e são fundamentais na optimização do uso dos adsorventes. [25].

Os mais conhecidos e utilizados, foram usados na adsorção de Ni (II) e Pb (II) em argila expandida.

##### 1. Isotérmica de Langmuir

A representação linear da isotérmica de Langmuir pode ser expressa por

$$C_e/Y_e = 1/Q_b + C_e/Q \quad (8)$$



Onde  $C_e$  é a concentração de equilíbrio do ião metálico em solução ( $\text{mg l}^{-1}$ ),  $Y_e$  as miligramas de metal adsorvido por grama de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q$  a quantidade máxima de metal adsorvido por grama de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $b$  a constante de Langmuir ( $\text{l mg}^{-1}$ ), que indica a medida de energia de adsorção [38]. Consequentemente a representação de  $C_e/Y_e$  *versus*  $C_e$  deverá proporcionar uma recta com declive  $1/Q$  e ordenada na origem  $1/Qb$ , dos quais os valores de  $Q$  e  $b$  são facilmente obtidos. Um bom coeficiente de correlação mostra que a relação de Langmuir se adapta aos dados, e que a adsorção se efectua em monocamada, i.e., apenas uma camada de moléculas pode ser adsorvida na superfície do adsorvente utilizado [39].

## 2. Isotérmica de Freundlich

A equação de adsorção de Freundlich pode ser expressa como

$$Y_e = PC_e^{1/n} \quad (9)$$

Ou na forma linearizada

$$\log Y_e = \log P + 1/n \log C_e \quad (10)$$

onde  $P$  e  $1/n$  são constantes empíricas (parâmetros de Freundlich) iguais a à ordenada na origem e declive da representação de  $\log Y_e$  *versus*  $\log C_e$  [39].  $P$  representa a capacidade de adsorção ( $\text{mmol/g}$ ) e  $1/n$  a intensidade de adsorção do adsorvente [24].

A isotérmica de Freundlich, altamente recomendada devido à sua precisão, descreve o equilíbrio em superfícies heterogéneas [40].

Este modelo, por não assumir locais homogéneos de adsorção, nem níveis limitados de adsorção, pode ser resultado de uma sobreposição de fenómenos do tipo Langmuir [28].

Fornece resultados muito mais precisos que a isotérmica de Langmuir para uma variedade de sistemas de adsorção heterogéneos [40].

## **1.5 Agregados leves de argila expandida**

Os agregados leves são muito utilizados em construção civil e caracterizam-se por possuírem estrutura celular, leveza, características isolantes térmicas, reduzida absorção de água, inércia química e adequada resistência à compressão.

Podem classificar-se em três tipos:

- (i) – agregados leves naturais: são materiais de origem vulcânica, com estrutura porosa. Ex: escórias, pumitos, obsidianas, perlites.
- (ii) – agregados leves produzidos a partir de subprodutos industriais: Ex: cinzas industriais e escórias de alto-forno.
- (iii) – agregados leves manufacturados: Ex: argilas, xistos argilosos e ardósias que quando expandidos piroplasticamente incham ou borbulham, e materiais sinterizados possuidores de estrutura porosa [41].

A utilização de argila expandida como agregado para betão leve é uma opção estudada e aplicada desde o princípio do século passado.

As principais aplicações do betão leve são: betão estrutural, isolamentos térmicos diversos, enchimento de vazios, pavimentação, peças ornamentais, casas pré-fabricadas, painéis diversos (para forno, isolamento, divisórias, etc.), leitos de pontes, tubagem de água, cascos de navios, pisos flutuantes [42].

### **1.5.1 Processo produtivo**

Os agregados de argila expandida podem ser obtidos por dois processos: forno rotativo ou sinterização.

Por forno rotativo: o processo aproveita a característica de algumas argilas expandirem quando submetidas a temperatura elevada, próxima do ponto de fusão incipiente, em decorrência da formação de gases que ficam aprisionados pela capa externa vítrea das bolas, formada também nas mesmas condições, pela viscosidade do material.

O agregado produzido no forno é chamado encapado, pois possui um revestimento de material fundido que diminui sensivelmente a adsorção de água e aumenta a resistência mecânica.

O processo produtivo por forno rotativo, que origina a argila expandida utilizada neste trabalho, é bastante mais utilizado que o de sinterização, e por este motivo apenas o primeiro é descrito.

Após a colheita de matéria-prima, o processo de fabricação do agregado segue as seguintes etapas:

- 1) Homogeneização: a matéria-prima é lançada em depósitos para homogeneização do material;
- 2) Desintegração: do depósito acima referido, o material é lançado para um desintegrador, que reduz os grandes torrões a um diâmetro máximo de 5 cm;
- 3) Mistura e nova homogeneização: através de esteiras, o material é transportado para o misturador cuja finalidade é deixar a argila com a plasticidade adequada para ser extrudida. Nesta etapa podem ser adicionados aditivos para melhorar a plasticidade da argila e as propriedades piroexpansivas.
- 4) Laminação: tem o objectivo de eliminar os torrões de argila. O laminador consta de dois cilindros rotativos entre os quais passa o material, sofrendo esforços de cisalhamento.
- 5) Peletização: é feita por extrusão contínua, onde um parafuso sem fim força a massa plástica contra uma placa circular perfurada com orifícios circulares. O material que sai pelos orifícios é cortado por uma lâmina rotativa. Desta forma são feitos os *pellets* (cilindros com altura e diâmetro aproximadamente iguais a 15 mm). Na indústria em causa, esta operação está ausente.
- 6) Secagem e queima: trata-se da etapa mais importante e ocorre no forno rotativo. Na primeira parte do forno, o material, é seco pelos próprios gases de combustão. Na zona de combustão, o forno atinge a temperatura máxima prevista para a expansão das bolas dentro dos requisitos exigidos para cada material (faixa de 1000 °C a 1350 °C). Para evitar que as bolas se agarrem, injecta-se, no final do forno, carbonato de cálcio.
- 7) Arrefecimento: o equipamento pode ser um cilindro no qual em contra corrente é soprado ar através de ventiladores.
- 8) Classificação e armazenamento: o material é classificado por peneiração, e armazenado em seguida [42].

As condições necessárias para a expansão pirolástica de uma argila ou de outro material argiloso, de modo que resulte a estrutura celular do agregado leve, são as seguintes:

- 1) a argila ou o material argiloso deve conter quantidade de substâncias produtoras de gases para produzirem a expansão suficiente e a massa específica aparente desejada;
- 2) a argila ou o material argiloso deve proporcionar a estrutura celular à temperatura mais baixa possível, por razões económicas;
- 3) a argila ou o material argiloso, quando na situação pirolástica, deve possuir teor em vidro suficiente para tapar os poros e reter os gases formados;
- 4) os componentes voláteis provenientes de certas substâncias devem ser em quantidade adequada e evoluir a velocidade adequada à temperatura e no momento em que o material atinge a condição pirolástica óptima;
- 5) a faixa de temperatura que vai desde o início da expansão até à fusão total deve ser superior a 20 °C para se evitar que os fragmentos do agregado leve se liguem uns aos outros;
- 6) a argila ou o material argiloso deve ter um teor em fundentes adequado para se formar uma fase vítrea de alta viscosidade que impeça o escape dos gases formados; este efeito pode ser corrigido pela adição de substâncias que elevem a viscosidade do vidro formado.
- 7) O excesso de substâncias formadoras de gases desde que possibilite a libertação violenta de gases, é inconveniente para a formação do vidro; a presença de enxofre ou de carbono requer aquecimento muito rápido em ambiente fortemente redutor; a libertação violenta de gases pode ser corrigida com a adição de materiais mais refractários.

As argilas ou outros materiais argilosos evidenciam inchamento ou expansão pirolástica por libertação de gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) que permanecem retidos quando queimadas rapidamente a temperatura entre 1100 – 1350 °C. Os gases resultam normalmente de impurezas ou produtos acessórios, tais como: pirite, gesso, calcite dolomite, hematite, goethite e matéria orgânica. Nalguns casos adiciona-se óleo combustível às argilas ou mesmo lamas do tratamento dos efluentes da pasta de papel [41],[43].

As argilas expandidas em estudo na presente dissertação, de acordo com a classificação apresentada em 1.5, encontram-se nos agregados leves manufacturados e são as fracções rejeitadas da produção, constituídas por material quebrado de pequenas dimensões ou que não sofreu expansão. No caso concreto da fábrica de origem dos rejeitados em causa, a produção atinge cerca de 2000 toneladas/ano.

### **1.5.2 Agregados leves como meio filtrante**

Apesar do volume total de agregados usados em filtros ser relativamente pequeno, estes prestam um importante papel em variados projectos. Os agregados filtrantes geralmente consistem na areia, gravilha, rocha fragmentada, mas agregados manufacturados, como é o caso da argila expandida, são ocasionalmente usados e são a base do presente estudo.

As propriedades importantes dos leitos granulares, previamente em 1.4.1.1, aplicam-se ao caso particular de um leito constituído por agregados. A resistência, forma, textura da superfície e composição das partículas individuais dos agregados têm uma elevada importância em propriedades como a abrasão, resistência à fractura, uma vez que se estas não forem adequadas originam degradação precoce durante a colocação e compactação do leito [15].

De seguida, enumeram-se outras propriedades chave, mais específicas dos agregados:

#### Textura das partículas

A textura superficial afecta o fluxo de líquido através do filtro e as características de filtração do material. Uma superfície com um vidro liso é útil sob o ponto de vista da drenagem, mas não tão eficiente na filtração e retenção de partículas contaminantes, onde uma superfície mais sinuosa é considerada vantajosa [15].

#### Revestimentos

Alguns agregados possuem um revestimento naturalmente vítreo que pode, ou não, ser facilmente removido no início da sua utilização. Os revestimentos são frequentemente constituídos por argila, carbonato de cálcio, óxidos de ferro, sílica, entre outros. O ideal é que fosse possível removê-los, de forma a aumentar a área superficial, permitindo um aumento na eficácia de filtração [15].

#### Reactividade química

É importante que o agregado não seja afectado pelas propriedades químicas do líquido a tratar, e que os constituintes não sofram lixiviação do material filtrante para o filtrado. Esta última, é mais provável que aconteça com agregados manufacturados ou produzidos a partir de subprodutos industriais [15].

#### Porosidade das partículas

As funções de escoamento e filtração não são particularmente afectadas pela porosidade das partículas, e para alguns tipos de agregados pode mesmo ter uma correlação negativa com a resistência e durabilidade [15].

### **1.5.3 Comportamento da lixiviação de agregados leves manufacturados**

No âmbito deste trabalho, as argilas expandidas encontram-se em contacto com água, estando por isso sujeitas a condições que poderão levar à sua degradação e libertação de contaminantes.

Van der Sloot *et al.* [44] realizou um extenso estudo sobre o comportamento da lixiviação em agregados manufacturados (sintéticos) após a sua produção, durante o armazenamento, aquando da sua utilização com betão, na sua reciclagem (betão leve fragmentado e posteriormente utilizado na construção de estradas) e no seu fim de vida (aterro).

Para os agregados após produção e armazenamento temporário os ensaios utilizados foram o teste de lixiviação com dependência do pH, (para partículas de tamanho reduzido), e o teste de percolação, respectivamente. Este autor refere que os estudos com partículas mais finas ou grosseiras poderão fornecer resultados com diferenças significativas, mas considera que por não se conhecer qual o tipo de partículas que comanda as libertações, se trata de um assunto ainda por estudar. Tais diferenças devem ser causadas principalmente pelo facto das partículas mais finas, muitas vezes exigidas para determinados testes de lixiviação, serem mais carbonatadas enquanto que as fracções mais grosseiras apenas o são superficialmente, havendo por isso diferenças na alcalinidade [44].

Os testes de lixiviação com dependência do pH constituem uma forma de comparação sólida e consistente do comportamento dos vários tipos de agregados. O teste de lixiviação com dependência de pH CEN TC 292 é usado para comparar as características do lixiviado dos agregados produzidos com diferentes materiais. O principal objectivo deste teste é identificar modificações na lixiviabilidade que irão implicar modificações no que respeita às espécies químicas. Este teste cobre uma vasta gama de potenciais condições de exposição dos agregados durante o seu ciclo de vida (pH próprio e imposto externamente) [44].

Particularmente, para os testes efectuados por Van der Sloot *et al.* [44], as características dos agregados sintéticos e dos agregados em betão, foram determinadas em função do pH, na gama entre 4 -13. A lixiviação na gama de pH entre 5 e 13 é mais relevante do ponto de vista ambiental, já que é a mais comum para as condições a que o material poderá estar sujeito.

Em geral, após a sinterização dos agregados, os metais encontram-se razoavelmente encapsulados na matriz mineral dos agregados, não constituindo um problema. Mas a lixiviação não desejável pode ocorrer quando os agregados são usados em contacto com ambientes ácidos. De forma geral, os metais mostram uma lixiviabilidade mínima para pH neutro.

Elementos presentes na matéria-prima como o Mo, V, As, Sb e Cr são convertidos em óxidos após a sinterização e tornam-se móveis em contacto com a água, apresentando lixiviabilidade mínima para pH neutro.

Por fim, os sais de elementos alcalinos e alcalino-terrosos não demonstram qualquer relação com o pH.

O processo produtivo dos agregados tende a impor características comuns no comportamento da lixiviação dos agregados, com apenas alguns desvios individuais dependentes dos níveis de concentração de determinados elementos presentes nas matérias-primas. As diferentes matérias-primas dos agregados podem, por isso, conduzir a ensaios de lixiviação com resultados díspares [45].

#### **1.5.4 Aplicações das argilas em remoção de contaminantes**

O alto poder adsorvente de certos tipos de argila (bentonite e “fuller’s earth”) é usado, por exemplo, na clarificação de óleos minerais, vegetais e animais, na filtração de cerveja

e na clarificação da água. Também certas argilas tratadas com ácidos inorgânicos tornam-se activas e podem ser utilizadas como catalisadores em muitos processos industriais. A sua elevada superfície específica acelera reacções industriais como as que ocorrem na refinação de petróleo e outras de oxidação e de síntese [41].

Ribeiro [46], Marquéz [47] e Ventura [48] realizaram estudos em que argilas portuguesas foram utilizadas na remoção de metais pesados com sucesso.

O uso de argilas como adsorventes para remover contaminantes tem recebido um crescente interesse porque é mais económica que outros materiais tais como o carvão activado e os zeólitos [49].

### **1.5.5 Interações entre argilas e poluentes**

Nas últimas décadas (desde os anos 60), a interacção entre a argila e os poluentes, intimamente ligada à química de superfície dos minerais argilosos, tem vindo a interessar um número cada vez maior de investigadores, dada a sua reconhecida importância para os sistemas naturais.

Dos poluentes inorgânicos merecem destaque certos catiões metálicos (Pb, Hg, Cd, Cr, Co, Zn, Cu, Ni), isótopos radioactivos (Pu, Cs, Sr), aniões ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) e gases ( $\text{SO}_2$ , CO, NO,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ).

A interacção entre minerais argilosos e metais pode envolver as seguintes formas:

- a) adsorção de iões metálicos por simples processo de troca catiónica;
- b) retenção de metais pesados e de transição na superfície dos minerais argilosos via precipitação de compostos insolúveis, particularmente sobre a forma de hidróxidos;
- c) incorporação de polímeros de hidróxidos de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , ou de outros iões metálicos nos espaços intercamadas estruturais de minerais argilosos do tipo 2:1 com estrutura expansiva, formando estruturas do tipo clorite;
- d) penetração nas posições octaédricas livres ou por substituição atómica isomórfica de determinados catiões (por exemplo:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) e consequente neutralização de cargas eléctricas [41].



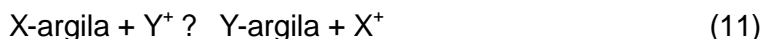
### 1.5.5.1 Troca ou permuta de iões

Os minerais argilosos possuem as propriedades de troca de iões (catiões e aniões) fixados na superfície exterior dos seus cristais, situados nos espaços intercamadas estruturais ou localizados noutros espaços interiores mas acessíveis da estrutura, por outros existentes na solução aquosa envolvente.

A capacidade de troca iónica, isto é, a quantidade de iões, particularmente catiões, que um mineral argiloso ou argila pode adsorver ou trocar, é uma propriedade importante dos minerais argilosos e argilas que resulta do desequilíbrio das suas cargas eléctricas devido particularmente a substituições atómicas isomórficas e pode influenciar fortemente determinadas propriedades físico-químicas e tecnológicas.

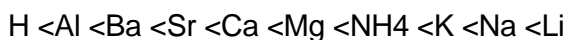
O processo de troca de iões é um processo estequiométrico segundo o qual cada equivalente de um ião adsorvido pelo material argiloso ou argila provoca a libertação dum equivalente dum catião anteriormente fixado.

A reacção de troca entre iões fixados na argila e os iões do electrólito pode expressar-se do modo seguinte:



O sentido em que a reacção procede depende da natureza dos iões X e Y, das suas concentrações relativas, da natureza da argila e de reacções secundárias.

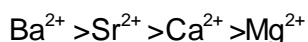
Para concentrações equivalentes, alguns catiões são adsorvidos mais fortemente que outros, daí que podem ser ordenados em sequências, séries liotrópicas ou de Hofmeister, que para o caso dos catiões mais frequentes nos electrólitos tem a expressão seguinte:



O poder de troca dum catião será tanto maior quanto maior for a sua valência e menor a sua hidratação. Para o caso dos catiões monovalentes a sequência seria a seguinte:



Para o caso dos catiões bivalentes a sequência seria a seguinte:



A capacidade de troca iónica de certas argilas é o somatório da capacidade de troca catiónica dos minerais argilosos, seus constituintes, com a capacidade de troca catiónica de substâncias, tais como matéria orgânica, que podem entrar na sua composição.

Os cristais dos minerais argilosos possuem uma carga eléctrica globalmente negativa, facilmente comprovada por microelectroforese, para quase todos os valores de pH. Mas essa carga eléctrica que se constitui particularmente nas faces basais dos cristais lamelares não pode ser explicada exclusivamente pela substituição isomórfica dos catiões estruturais. Os bordos dos cristais também possuem carga eléctrica e quanto ao modo de distribuição das cargas eles podem ser globalmente neutros, positivos ou negativos (por exemplo, no caso da caulinite, os bordos serão neutros para pH=8, positivos para pH=4 e negativos para pH=1).

Nos bordos das partículas, que resultam da ruptura das folhas tetraédricas e octaédricas, ficam expostos catiões ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , etc.) ou aniões ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ). As cargas eléctricas manifestadas nos bordos das partículas, devidas a ligações de valência insatisfeitas, se negativas são neutralizadas pela adsorção de catiões, e se positivas são neutralizadas pela adsorção de aniões ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , etc.).

Globalmente e comparativamente, a comparticipação da carga eléctrica dos bordos é muito menor que a das faces basais, já que a superfície destas é muito maior que a superfície daquelas [41].

## **1.6 Destino a dar aos adsorventes usados**

Se continuar a verificar-se um aumento no uso de adsorventes para remoção/recuperação de metais em meio aquoso, será necessário encontrar soluções para a sua gestão, enquanto resíduos, visto possuírem na sua superfície elementos contaminantes potencialmente perigosos.

A recuperação de metais tem interesse para determinadas indústrias cujos efluentes contaminados são ricos em elementos que não devem ser desperdiçados. Daí advém, então, o interesse na regeneração. No caso da adsorção de metais em carvão activado, a regeneração electroquímica e biológica não tem qualquer aplicação, considerando-se apenas os métodos químicos de extracção com solventes orgânicos e inorgânicos. Na extracção, os resíduos são tratados com um determinado volume do solvente adequado e seleccionado. De forma a aumentar a eficiência da remoção de metais da superfície destes materiais porosos, são necessárias quantidades consideráveis de solvente, resultando do próprio processo de regeneração um resíduo perigoso [50].

Mas para o caso da argila expandida, de fracções não comerciais, a regeneração não apresenta interesse. Por ser já um resíduo, não tem o valor comercial do carvão activado, que merece por sua vez ser reutilizado. A inertização parece ser então a opção mais viável e com menores efeitos colaterais.

A geopolimerização tem-se revelado como uma solução tecnológica alternativa para a estabilização e imobilização de materiais tóxicos. Os geopolímeros são referidos como alumino-silicatos activados alcalinamente, sendo possível obtê-los a partir de resíduos.

Pensa-se que a imobilização dos metais pesados na estrutura dos geopolímeros não seja causada unicamente por encapsulamento, mas também por adsorção dos iões metálicos na própria estrutura [51],[52].

## **2 Realização experimental**

## 2.1 Materiais filtrantes: preparação e caracterização

As fracções de argila expandida usadas como leitos filtrantes (0-0,5, 0-3 e 0,5-3 mm) não foram utilizadas tal como foram recebidas. Após a sua recepção foram peneiradas a 75  $\mu\text{m}$  (sendo rejeitadas as partículas com diâmetro inferior a este valor), lavadas com água destilada e secas a 110  $^{\circ}\text{C}$ , durante uma hora.

Para efeitos comparativos testaram-se outros adsorventes, os quais também sofreram um pré-tratamento:

- ✍ Areia, peneirada de forma a obter a fracção 250-500  $\mu\text{m}$ ;
- ✍ Carvão activado granulado (Merck <sup>®</sup>), de origem diferente, peneirado de forma a obter as fracções 75-500  $\mu\text{m}$  e 0,5-1 mm;
- ✍ Argila ZA-4 (argila natural Portuguesa) processada tal como se encontra descrito por Márquez *et al* [53]. Para os testes de turbidez, como material de comparação, foram usadas as seguintes fracções: 500-1000 e 212-355  $\mu\text{m}$ , previamente calcinadas a 600  $^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas.

A caracterização mineralógica e composicional da argila expandida utilizada nos ensaios de filtração e adsorção propriamente dita, foi determinada por intermédio de análises de difracção e fluorescência de raios X (DRX e FRX).

Determinou-se ainda o potencial zeta, a superfície específica, pelo método BET, capacidade de troca catiónica (CTC) e catiões de troca. Uma descrição das formas e condições de ensaios pode ser obtida em Ribeiro [46].

Os ensaios de capacidade de troca catiónica (CTC) e catiões de troca foram realizados pelo Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, que utiliza a seguinte metodologia:

- cada amostra foi saturada com uma solução de acetato de amónio durante 24 h e, após saturação, o líquido sobrenadante foi decantado; a amostra foi então filtrada e lavada com álcool etílico para retirar o excesso de solução saturante, tendo-se dado este processo por terminado quando o ião amónio livre deixou de ser detectado no filtrado, pelo reagente de Nessler; a partir deste ponto separam-se os processos para a determinação da CTC global e a determinação dos catiões de troca individuais;
- para a determinação da CTC cada amostra lavada e filtrada foi destilada juntamente com óxido de magnésio, tendo sido adicionado ao destilado ácido bórico e um indicador como o verde de bromocresol; a solução daqui resultante foi titulada com ácido clorídrico

e, a partir do volume gasto na titulação e quantidade de amostra utilizada, calcula-se a CTC;

- os cátions de troca são a quantificação dos iões que trocaram, presentes no filtrado da amostra após adição do reagente de Nessler; o Na e K são determinados por espectrofotometria de chama, e o Ca, Mg e Fe por absorção atômica.

## **2.2 Preparação das soluções contaminantes**

As soluções *stock* de Ni (II) e Pb (II) (1000 ppm) foram preparadas a partir de níquel (II) hexahidratado (Merck®) e nitrato de chumbo (Merck®), respectivamente. Estas soluções foram usadas, por sua vez, para preparar as outras soluções utilizadas. Foi usada água ultra pura, obtida por um sistema Barnstead Easy Pure RF®, com resistividade eléctrica nunca inferior a 18,0 MO/cm.

Para os ensaios de remoção de turbidez foram preparadas várias suspensões, usando argila vermelha [54]. Para os ensaios com soluções de concentração pretendida mais baixa, prepararam-se 2 litros de água destilada, com aproximadamente 0,1486 g de argila peneirada abaixo de 75 µm. Desta forma, as suspensões preparadas encontravam-se na gama de 37-57.5 UNT. As soluções de concentração mais elevada foram elaboradas com uma quantidade variável de argila.

## **2.3 Determinação da densidade real**

A densidade real dos materiais foi determinada recorrendo a um picnómetro de hélio *Multi Pycnometer QuantaChrome*®, a  $P_{He} = 1,5$  bar, utilizando-se a célula micro ( $V_{célula} = 13,090 \text{ cm}^3$ ,  $V_{referência} = 5,118 \text{ cm}^3$ ).

## **2.4 Determinação da densidade de empacotamento**

A densidade de empacotamento dos diferentes leitos de argila expandida, assim como dos materiais usados para efeitos comparativos, foi determinada através de uma proveta graduada de 250 ml, tarada, e posteriormente cheia com o material em estudo. Para cada fracção, as partículas foram compactadas por batimentos, sempre com a mesma força aplicada, até volume constante (V) em ml, e o seu peso (m) foi posteriormente registado.

A densidade de empacotamento ( $\rho_e$ ), expressa em  $\text{g/cm}^3$ , é dada por:

$$\rho_e = m/V \quad (12)$$

## **2.5 Determinação da velocidade de queda**

Na determinação da velocidade de queda em água, das diferentes fracções de argila expandida e materiais de comparação, utilizou-se um tubo acrílico com 4,15 cm de diâmetro e 1,5 m de comprimento, com 2 marcas distanciadas de 1 m, situando-se a marca superior a 20 cm, abaixo, da borda superior da coluna.

Os grãos foram previamente humedecidos e inseridos em grupos de 3 a 5, em simultâneo, no centro da coluna. Para efeitos de cronometragem do tempo de queda, seleccionou-se aquele que caía mais no centro da coluna.

Experimentalmente, a velocidade de queda média foi determinada cronometrando o tempo de queda de 20 grãos, em água à temperatura ambiente.

## **2.6 Determinação das quedas de pressão**

No estudo da queda de pressão provocada por cada um dos leitos em estudo e pelos leitos utilizados como comparação, utilizou-se uma coluna de acrílico com 14 cm de comprimento e 4,15 cm de diâmetro, cheia até 70% do seu volume. Essa coluna encontrava-se ligada a um manómetro em U com borbulhador, e era abastecida com água através de um tubo flexível que estabelecia a ligação com um funil de 3 litros. À entrada da coluna existia uma válvula reguladora de caudal.

Após ser colocado 1 litro de água no funil, a torneira era progressivamente aberta, registando-se, para cada abertura, a queda de pressão máxima e mínima, e leitura do caudal.

## **2.7 Ensaios de filtração**

Os ensaios de filtração compreenderam duas etapas com objectivos distintos: (i) remoção de iões metálicos e (ii) remoção de turbidez, em soluções aquosas.

### **2.7.1 Remoção de iões metálicos**

A montagem utilizada nestes ensaios consiste numa câmara de filtração cilíndrica feita em acrílico, com 4,15 cm de diâmetro interno e 14 cm de altura, um manómetro de coluna

de água que permite a medição da queda de pressão entre a entrada e saída do filtro e um funil com capacidade para 3 litros, colocado a 90 cm acima da entrada da câmara. O leito de material filtrante de altura equivalente a 70% da altura total da câmara ( $L=9,5$  cm) e massa  $m_L$ , é suportado por uma tela filtrante, de *nylon*, com  $75\ \mu\text{m}$  de abertura de malha, fixa por aperto de uma tampa em latão, roscada, contra a base da câmara. Os elementos da montagem são ligados por conexões feitas em tubo cristal 12 mm (diâmetro interno), e podem ser isolados através de válvulas de secção (Figuras 2.1 a 2.3).

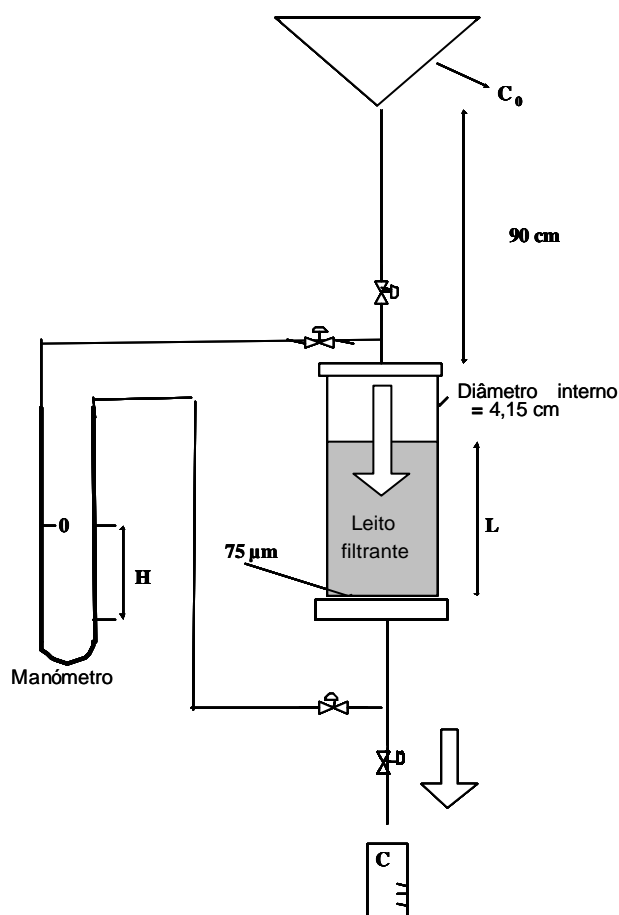


Figura 2.1 – Esquema da montagem utilizada nos ensaios de remoção de metais pesados de soluções aquosas por leitos filtrantes





Figura 2.2 – Montagem utilizada nos ensaios de remoção de metais pesados de soluções aquosas por leitos filtrantes.



Figura 2.3 – Detalhe da montagem utilizada nos ensaios de remoção de metais pesados de soluções aquosas por leitos filtrantes: câmara de filtração, sem leito no interior e manómetro.

É ainda possível controlar o caudal de entrada de água por intermédio de uma válvula que se situada a montante. Antes de cada ensaio de filtração, o caudal foi corrigido para as velocidades em estudo (0,44 m/h e 4,43 m/h, i.e. filtração média e rápida) através da passagem de 100 ml de água destilada. Só então foi colocado, no reservatório, 1 litro de solução contaminante de Pb (II) ou Ni (II) ( $C_0 = 10, 100$  e  $1000$  ppm), e procedeu-se ao ensaio propriamente dito. Retiram-se amostras após cada 100 ml de solução filtrada, para a determinação da concentração final, C.

Efectuaram-se medidas de pH (pH meter Consort P800<sup>®</sup>) e temperatura (Cond 340i/SET WTW<sup>®</sup>) de todas as amostras, assim como da solução inicial, antes de se adicionar 0,2 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado/100 ml de solução filtrada. Esta acidificação tem como objectivo evitar a eventual precipitação dos iões metálicos em solução, antes da sua análise.

As concentrações iniciais ( $C_0$ ) e finais (C) de níquel (II) e chumbo (II) foram, neste trabalho, estimadas por ICP- MS (*inductively couple plasma – mass spectrometry*/ Plasma por Acoplamento Induzido) (ICP- MSJobin Yvon 70 Plus) [55].

O resultado da remoção dos contaminantes foi expresso das seguintes formas possíveis:

- % de remoção:

$$100 \cdot (C_0 - C) / C_0 \quad (13)$$

- Concentração de contaminante retido por massa de leito ( $m_L$ ), expressa em µg/g:

$$[\text{Contaminante}] / g = (C_0 - C) / m_L \quad (14)$$

### 2.7.2 Remoção de turbidez

A montagem experimental usada nestes ensaios foi semelhante à descrita em 2.7.1., com excepção da altura da câmara filtrante, e consequentemente do leito filtrante propriamente dito (L), uma vez que se estudou a influência deste parâmetro na remoção. Usaram-se câmaras que sendo enchidas a 70% permitiram obter leitos de 9,5, 30 e 45,5 cm. Cada ensaio consistiu na passagem de 1 litro de solução com argila em suspensão, elaborada como em 2.2, à velocidade de 2,2 m/h e 4,43 m/h.

Retiraram-se amostras após cada 100 ml de solução filtrada, para a determinação da turbidez final, C.

Efectuaram-se medidas de pH, condutividade e temperatura de todas as amostras, assim como da solução inicial, antes de se adicionar 0,2 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado/100 ml de solução filtrada.

Os valores iniciais (T<sub>0</sub>) e finais (T) de turbidez, expressos em UNT, foram medidos utilizando um turbidímetro AquaLytic® PCcompact®.

A eficiência de remoção (%) é dada por  $100 \cdot (T_0 - T) / T_0$ .

## **2.8 Ensaios de adsorção**

### **2.8.1 Remoção de Pb (II)**

A metodologia experimental para os ensaios de remoção de Pb (II) por adsorção em fluxo descontínuo (*batch*) é baseada na apresentada por Ribeiro [46]. Divide-se fundamentalmente em duas partes distintas: ensaios (i) em repouso e (ii) com agitação.

As experiências em repouso foram efectuadas colocando em contacto 1g de argila expandida, das três fracções em estudo, com 100 ml de solução de Pb (II) de concentração inicial 10 ou 100 ppm, em frascos de 1 litro, à temperatura ambiente. Os tempos de contacto experimentados foram de 24, 48, 72 e 96 h. Para a aplicação dos modelos das isotérmicas de Langmuir e Freundlich, o estudo da concentração inicial de Pb (II) foi alargado para 50, 500 e 1000 ppm.

Nos ensaios realizados com agitação, a quantidade de adsorvente usada em contacto com 100 ml de solução de Pb (II) foi semelhante à utilizada nos ensaios de filtração, de acordo com as mesmas condições experimentais (i.e., mesma concentração inicial, 10 ppm, e fracção granulométrica utilizadas). Utilizaram-se tempos de contacto mais curtos: 1 e 10 minutos.

As soluções sobrenadantes foram separadas do adsorvente por filtração em tela de *nylon*, com abertura de malha de 75 µm, e tratadas e analisadas posteriormente tal como indicado em 2.7.1

### 2.8.2 Remoção de Ni (II)

A metodologia seguida nestes ensaios é baseada na apresentada em [56].

A capacidade das várias fracções em estudo de argila expandida em remover iões de Ni (II) de uma solução aquosa, por adsorção em ensaios *batch*, foi estudada sob várias condições: (i) concentração inicial em Ni (II): 10 a 1000 ppm; (ii) tempo de contacto: 10 a 100 minutos e (iii) quantidade de adsorvente: 0,05 a 4 g/100 ml.

Os ensaios foram realizados sob agitação, em copos de 200 ml.

As soluções sobrenadantes foram separadas do adsorvente por filtração em tela de *nylon* com abertura de malha de 75  $\mu\text{m}$ , e tratadas e analisadas posteriormente tal como indicado em 2.7.1



### **3 Caracterização dos materiais filtrantes**

### 3.1 Análises por difracção e fluorescência de raios X

Os difractogramas apresentados nas Figuras 3.1 a 3.3 resultam da análise de raios X efectuada às argilas expandidas das diferentes fracções granulométricas. Em termos mineralógicos, a argila expandida analisada é composta por Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), Calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), Portlandite ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), Anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) e Hercynite ( $((\text{Fe}_{0.803}\text{Al}_{0.197})(\text{Al}_{1.803}\text{Fe}_{0.197})\text{O}_4)$ ).

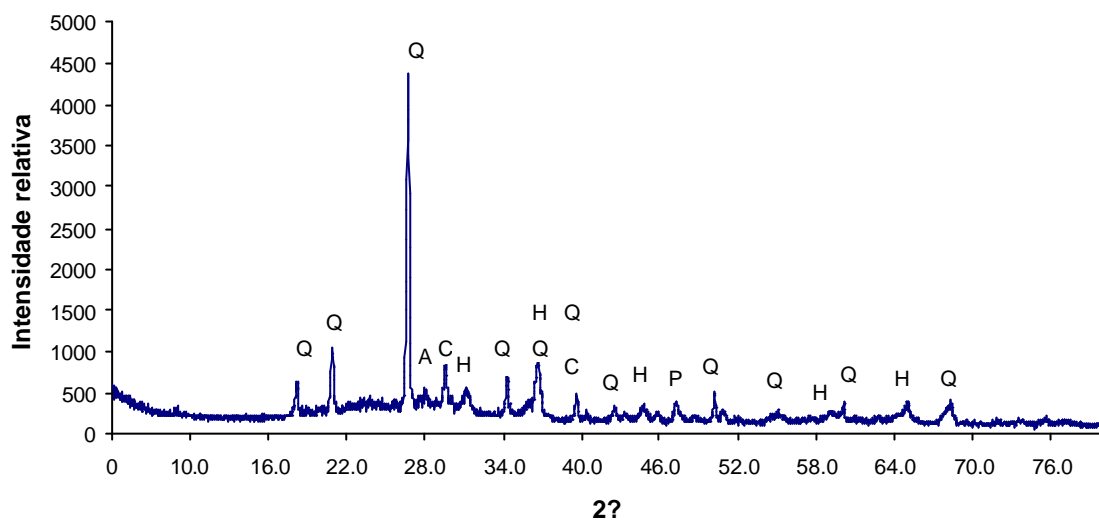


Figura 3.1 – Difractograma da argila expandida fracção 0-0,5 mm. (Q – Quartzo, H – Hercynite, C – Calcite, P – Portlandite, A – Anorthite)

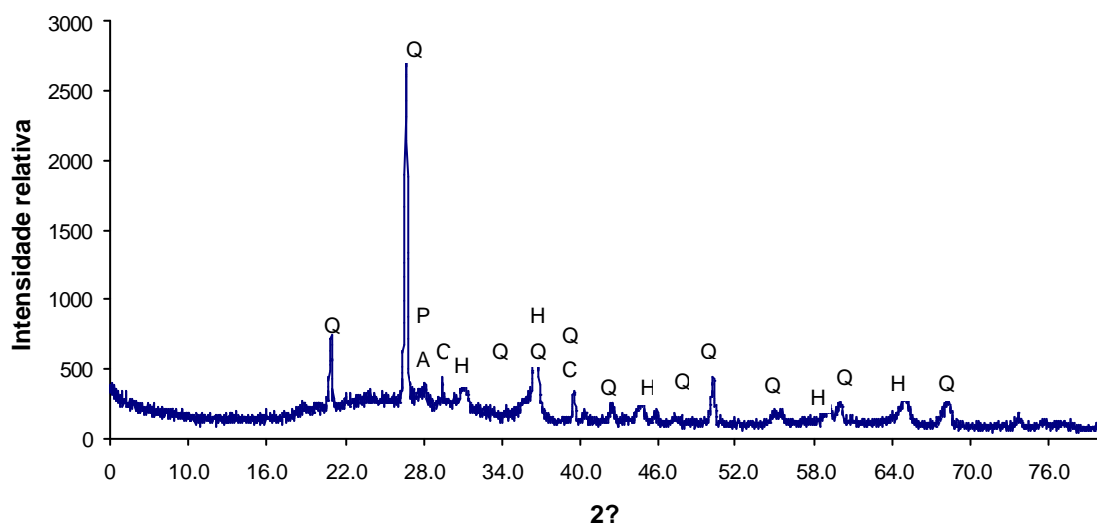


Figura 3.2 – Difractograma da argila expandida fracção 0,5-3 mm. (Q – Quartzo, H – Hercynite, C – Calcite, P – Portlandite, A – Anorthite)

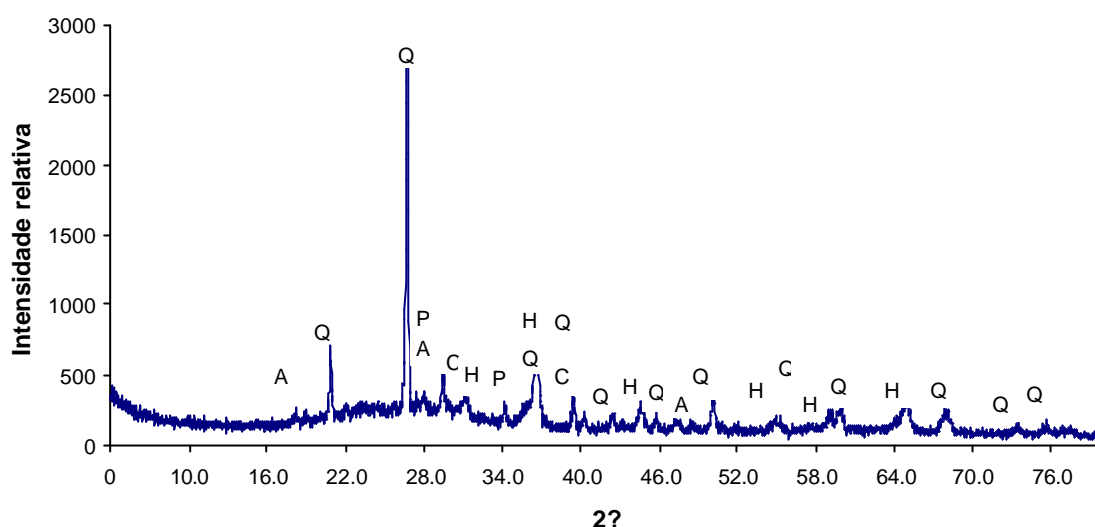


Figura 3.3 – Difractograma da argila expandida fracção 0-3 mm. (Q – Quartzo, H – Hercynite, C – Calcite, P – Portlandite, A – Anorthite)

A importância da quantificação de carbonatos e hidróxidos advém do facto de complexarem os iões metálicos em solução, impedindo a sua correcta determinação.

Na Tabela 3.1 apresentam-se os resultados da análise química por fluorescência de raios X.

Tabela 3.1 – Análise química por fluorescência de raios X (FRX) das argilas expandidas, tal e qual recebidas (> 0,1 % da massa total).

Fracção	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P	SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Mn	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0-0,5mm	0,226	3,508	17,083	45,632	0,104	0,572	4,670	15,194	1,336	0,125	11,276
0-3 mm	0,241	3,933	19,827	53,123	0,134	0,216	5,212	4,185	1,278	0,107	11,486
0,5-3mm	0,255	4,014	19,558	52,253	0,115	0,225	5,303	5,026	1,307	0,102	11,619

Optou-se por apresentar os resultados discriminados, em vez de uma composição média das fracções dos resíduos, uma vez que, tal como se esperava, a menor fracção apresenta uma elevada percentagem de carbonatos, onde são mais perceptíveis devido à sua baixa granulometria.

A principal diferença entre as várias fracções é, então, mais notória para as percentagens de CaO e SiO<sub>2</sub>. A AE 0-0,5 mm apresenta a maior percentagem de CaO (15,194%) em detrimento de SiO<sub>2</sub>, possivelmente devido ao processo de fabrico da argila expandida, no qual se adiciona calcite.



Os principais constituintes são, tal como se esperava, o Si, Al e Fe, devido ao facto dos argilominerais utilizados como matéria-prima das argilas expandidas serem aluminossilicatos. A grande percentagem de ferro e potássio confere ao material em estudo, juntamente com sódio e magnésio, uma razoável capacidade de troca iónica [48].

Os receios de se encontrarem metais pesados, provavelmente provenientes do óleo de queima utilizado como auxiliar de expansão da argila, no processo industrial, não se verificaram. Os valores dados pela análise eram nulos, ou muito baixos, não apresentando qualquer interferência nas soluções a serem descontaminadas.

### 3.2 Potencial zeta

O potencial electrostático da argila expandida e do adsorvente de comparação, carvão activado granulado, é fornecido pelo potencial zeta destes materiais a diversos valores de pH (Figura 3.4).

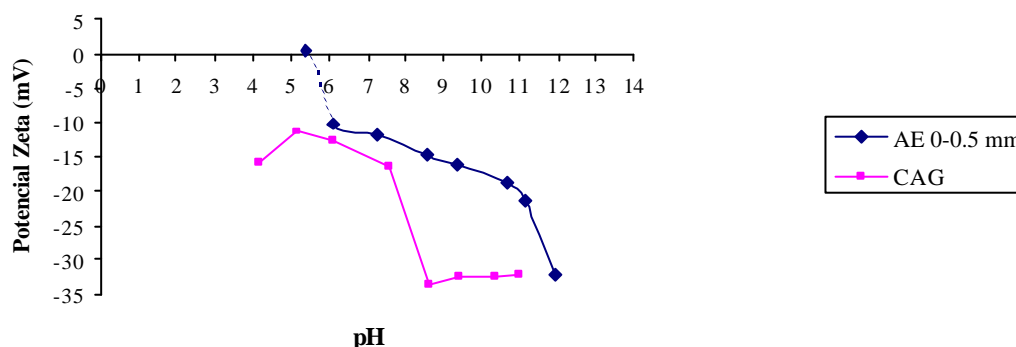


Figura 3.4 – Evolução do potencial zeta com o valor de pH, para a argila expandida e carvão activado granulado (CAG).

Para o intervalo de pH medido, estes materiais apresentam potencial electrostático negativo, o qual é característico da natureza das cargas destes materiais, e favorável para a atracção entre locais activos e cargas positivas de iões metálicos, resultando numa interacção electrostática [57].

Da observação da Figura 3.4 pode-se observar que a argila expandida possui valores de potencial zeta semelhantes aos de CAG, quando o pH é próximo de 12. Para valores de pH inferiores, o CAG apresenta valores de potencial zeta superiores (em valor

absoluto). Com estes dados espera-se que CAG tenha tendência a reter maior quantidade de iões metálicos por efeito electrostático.

Tal como se observa mais à frente, para valores semelhantes de pH, não demasiado alcalinos, CAG apresenta valores de % de remoção superiores, de acordo com a Figura 3.4.

Durante a realização deste ensaio, com argila expandida, e para soluções com pH menores que 6, observou-se que a solução em análise deixou de apresentar um aspecto turvo e torna-se límpida. A dissolução visível para esses valores de pH deve-se possivelmente à presença de carbonatos em quantidade considerável na argila expandida. Portanto, o potencial obtido para o valor de pH de 5,42, já não deverá ser tido em conta, pelo que não se pode afirmar com segurança que o ponto de carga zero foi atingido.

### 3.3 Distribuição granulométrica

Os resultados obtidos para as distribuições granulométricas dos resíduos de argila expandida e materiais de comparação (CAG e areia), tal como foram recebidos, encontram-se na Figura 3.5.

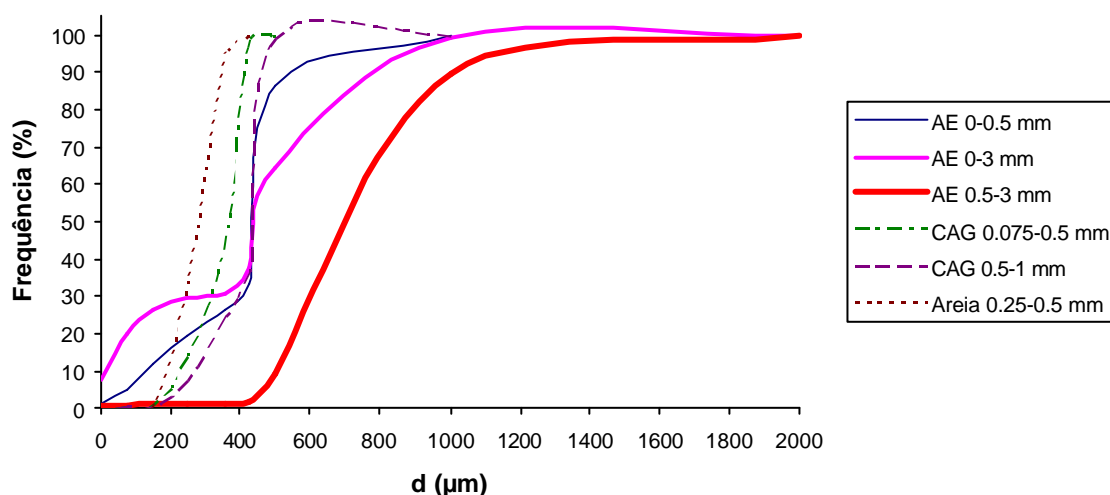


Figura 3.5 – Distribuição granulométrica das várias fracções de argila expandida e materiais de comparação, obtidas por peneiração.

A Figura 3.5 permite retirar de cada curva o valor de diâmetro correspondente a 50%, e que equivale ao diâmetro médio da distribuição. A areia apresenta o menor valor, 225

$\mu\text{m}$ , logo seguida de CAG 0,075-0,5 mm, com 350  $\mu\text{m}$ . Tanto CAG 0,5-1 mm, AE 0-0,5 mm e AE 0-3 mm apresentam o mesmo diâmetro médio, 425  $\mu\text{m}$ , e finalmente AE 0,5-3 mm é caracterizado com o maior diâmetro médio, 700  $\mu\text{m}$ .

A designação proveniente de origem, AE 0-0,5 mm, parece desajustada uma vez que existe uma percentagem considerável de partículas com tamanho superior a 0,5 mm. Por razões de coerência, decidiu-se manter esta designação, embora ao longo deste trabalho se deva ter sempre presente que na realidade esta fracção corresponde a 0-2 mm.

### 3.4 Superfície específica

Na Tabela 3.2 apresentam-se os valores de superfície específica para cada uma das fracções de argila expandida, e carvão activado, obtidos pelo método BET.

Tabela 3.2 – Valores de superfície específica das várias fracções de argila expandida e carvão activado.

Material	Superfície específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
AE 0-0,5 mm	2,3997
AE 0-3 mm	1,5540
AE 0,5-3 mm	2,7564
CAG 75-500 $\mu\text{m}$	904,1224
CAG 0,5-1 mm	911,726

Pela análise da tabela, observa-se que as fracções de carvão activado apresentam valores de superfície específica muito superiores. Segundo Marquez [47] tal facto leva a crer que são mais porosos que as partículas de argila expandida.

No que toca às argilas expandidas, esperava-se à partida que as partículas com menor tamanho tivessem maior área superficial, o que aparentemente não se verifica. Tal como se referiu em 3.3, AE 0-0,5 mm corresponde na realidade a AE 0-2 mm. Por outro lado, além do tamanho das partículas, os valores de área superficial também parecem estar dependentes da sua forma e porosidade. Observando as três fracções de argila expandida à lupa, verifica-se que AE 0-0,5 mm apresenta formas irregulares, algumas partículas partidas com os poros internos expostos. As fracções AE 0-3 mm e AE 0,5-3 mm apresentam partículas mais esféricas, com poros à superfície, mas a primeira possui uma maior percentagem de partículas com os maiores diâmetros, podendo então influenciar os valores encontrados.

### 3.5 Capacidade de troca catiónica

A capacidade de troca catiónica é o quantitativo máximo de catiões que um mineral (argiloso ou não) pode permutar e exprime-se em meq/100g. Foi determinada para as argilas expandidas em estudo e os valores encontrados foram posteriormente comparados com o do CAG e Argila BNC, utilizada em trabalhos anteriores [47],[48].

Tabela 3.3 – Capacidade de troca catiónica (CTC) das várias fracções de argila expandida e materiais de comparação.

Material	CTC (meq/100g)
AE 0-0,5 mm	1,4
AE 0-3 mm	2,8
AE 0,5-3 mm	4,6
CAG	3,7 *
Argila BNC (600 <sup>o</sup> C)	32 *

\*-valor referenciado por Ventura [48].

A capacidade de troca catiónica, aliada à carga das partículas evidenciada nos valores elevados de potencial zeta, pode potenciar a sua capacidade filtrante/adsorptiva. [48].

A argila é o material com maior valor de CTC, o qual é justificado pela sua composição e pela estrutura filiforme dos cristais, com espaços entre camadas que podem variar de 14 a 40 Å [58], nos quais se alojam moléculas de água e iões sódio, potássio e magnésio, facilmente trocáveis com outros provenientes do meio envolvente das partículas.

As argilas expandidas apresentam valores de CTC inferiores à argila no seu estado natural, uma vez que durante o processo de fabrico pode ocorrer vitrificação. Como o vidro é amorfo impede as trocas com o meio envolvente.

Dentro das argilas expandidas, a fracção com valor mais elevado é AE 0,5-3 mm, cujo valor é bastante inferior ao da argila, mas superior ao do CAG. O efeito da vitrificação é menos impeditivo na troca de catiões, no caso de AE 0,5-3 mm, por esta fracção apresentar uma maior quantidade de partículas fracturadas e com o interior, de aspecto não vitrificado, exposto.

Na Tabela 3.4 encontram-se os resultados dos ensaios realizados para determinar os catiões de troca das amostras de argila expandida.

Tabela 3.4 – Catiões de troca para as várias fracções de argila expandida.

Material	Catiões de troca (ppm)				
	K	Na	Ca	Mg	Fe
AE 0-0,5 mm	263	62	12660	480	I.d.
AE 0-3 mm	118	40	3560	220	I.d.
AE 0,5-3 mm	198	54	4520	240	I.d.

I.d.= limite de detecção inferior a 1ppm

O catião mais sujeito a troca é o cálcio, sendo que os resultados são fundamentados com o descrito em 3.1, ou seja, as amostras são ricas em carbonato de cálcio, hidróxido de cálcio e hidrossilicato de cálcio.

A fracção AE 0-0,5 mm é a que aparenta estar mais sujeita a fenómenos de troca catiónica, seguida da AE 0,5-3mm e AE 0-3 mm. Aparentemente estes resultados não vão de encontro aos resultados apresentados na Tabela 3.3: AE 0-0,5 mm apresenta a menor CTC, mas é o material com mais elevada concentração de cálcio trocado. A possível explicação para esta contradição deve basear-se na elevada quantidade de carbonato de cálcio exterior à argila expandida com menor fracção, que se revela unicamente nos resultados dos catiões de troca, e não como CTC, que é inerente à capacidade de troca da própria argila expandida.

O facto dos catiões de troca serem relativamente inócuos, torna-os particularmente adequados para remover iões de metais pesados presentes em efluentes industriais [59].

### 3.6 Densidade real

Como se pode observar na Tabela 3.5, relativa aos valores de densidade real dos vários materiais, obtidos por picnómetro de Hélio, as argilas expandidas apresentam menores densidades que o carvão activado e a areia. As pequenas oscilações encontradas entre os valores das argilas expandidas, e por se tratar de densidade real, e não aparente, são causadas por variações na composição química. O mesmo se verifica para o CAG, que embora seja proveniente do mesmo fabricante, é de natureza diferente.

Tabela 3.5 – Valores de densidade real para várias fracções de argila expandida e materiais de comparação.

Material	$\rho_s(\text{g/cm}^3)$
AE 0-0,5 mm	1,957
AE 0-3 mm	1,905
AE 0,5-3 mm	1,890
Areia 0,25-0,5 $\mu\text{m}$	2,455
CAG 0,075-0,5 $\mu\text{m}$	2,878
CAG 0,5-1 mm	2,064

## **4 Caracterização dos leitos filtrantes**

#### 4.1 Queda de pressão

Segundo Logsdon *et al.* [60], na concepção do filtro deve ter-se em conta que, por vezes, apesar de se atingirem bons valores de remoção quando se utilizam materiais mais finos, as perdas de carga provocadas pela baixa porosidade desses leitos, não permitem alcançar os objectivos estipulados para assegurar as quantidades de água purificada. Por vezes, as perdas de carga são tão elevadas que as filtrações têm que ser interrompidas.

Assim sendo efectuaram-se ensaios para determinar a queda de pressão em cada leito limpo (Figura 4.1).

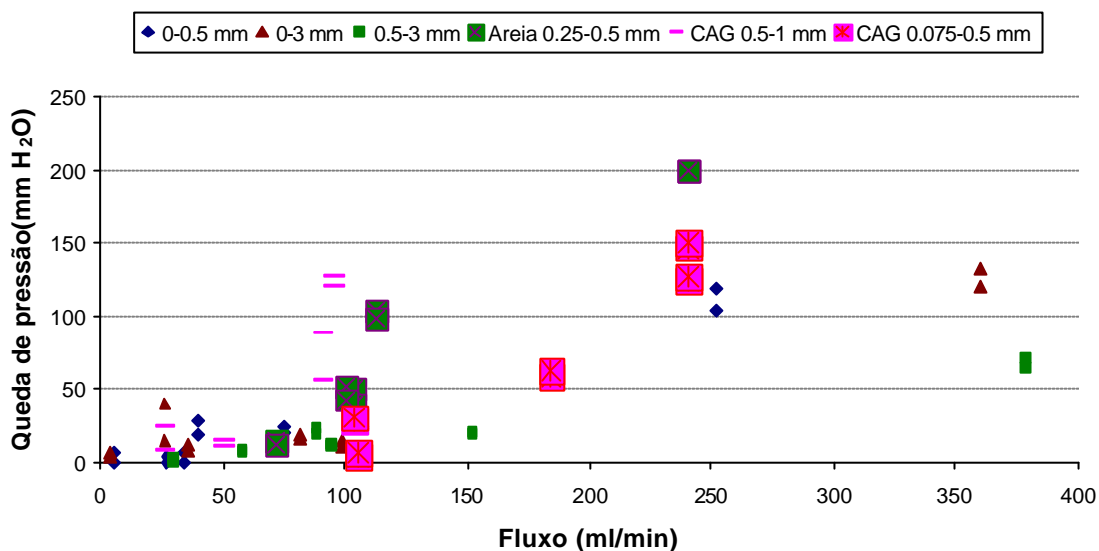


Figura 4.1 – Quedas de pressão, máxima e mínima, para diferentes fluxos, através de leitos de argila expandida e de materiais usados como comparação (CAG e areia).

Os resultados apresentados demonstram a dificuldade em operar com fluxos mais elevados, para determinados leitos. Ainda assim é possível observar que quando foi possível operar com maiores fluxos (250 ml/min), as maiores perdas de carga verificaram-se para materiais com maior densidade de empacotamento: areia, seguida de CAG 0,075-0,5 mm e AE 0-0,5 mm.

A densidade de empacotamento deverá ser inversamente proporcional à porosidade do leito, logo leitos com maiores densidades de empacotamento deverão possuir menores porosidades e consequentemente maiores quedas de pressão durante a operação.

## 4.2 Esfericidade das partículas

Para obter a esfericidade das partículas de argila expandida e materiais de comparação (CAG e areia), foi necessário medir a velocidade de queda das partículas, tal como se encontra descrito em 2.5. A Tabela 4.1 apresenta os valores médios das velocidades de queda medidas.

Tabela 4.1 – Velocidades de queda para várias fracções de argila expandida, CAG e areia.

Material	Velocidade queda (mm/s)
AE 0-0,5 mm	31,5457
AE 0-3 mm	45,3515
AE 0,5-3 mm	28,8600
Areia 0,25-0,5 mm	60,2410
CAG 0,075-0,5 mm	21,8818
CAG 0,5-1 mm	37,1058

Uma partícula esférica ao cair numa coluna de água apresenta um maior valor de velocidade de queda, porque apresenta uma trajectória recta, enquanto que se for oval segue uma trajectória em *zigzag* [47].

Tendo em consideração apenas os resultados da Tabela 4.1, poder-se-ia prever que das várias fracções de argila, a que apresentaria maior esfericidade seria AE 0-3 mm; a areia seria o material mais esférico; e que o carvão activado, que apresenta dos menores valores de velocidade de queda, seria o material menos esférico. A primeira e última suposição não se verificaram, tal como se encontra descrito mais adiante.

A esfericidade é definida como [61]:

$$\phi = d_H/d_m \quad (15)$$

onde  $d_H$  é o diâmetro hidráulico derivado da velocidade de queda  $U_q$ , e  $d_m$  é o diâmetro médio da peneiração (considerando os limites reais das classes utilizados nos ensaios, e não os limites da designação comercial). São necessários os valores da densidade das partículas  $\rho_s$ , e da densidade e viscosidade da água,  $\rho$  e  $\mu$ , à temperatura do ensaio.

Para obter o valor de diâmetro hidráulico, é necessário conhecer o número de Reynolds, que de acordo com Ives [61] se pode obter através da curva de Camp (Figura 4.2), sempre que se conheça  $C_D/Re$ . Da teoria de sedimentação, para o regime transitório surge um grupo adimensional formado por:



$$C_D/Re = [4.g.(?_s-?).\mu]/(3.?^2.Uq^3) \quad (16)$$

onde  $C_D$  é o coeficiente de arrasto da partícula, e  $Re$  o número de Reynolds,  $g$  a aceleração da gravidade.

O valor de  $Re$  permite então calcular o diâmetro hidráulico [61]:

$$d_H = (\mu.Re)/(? . Uq) \quad (17)$$

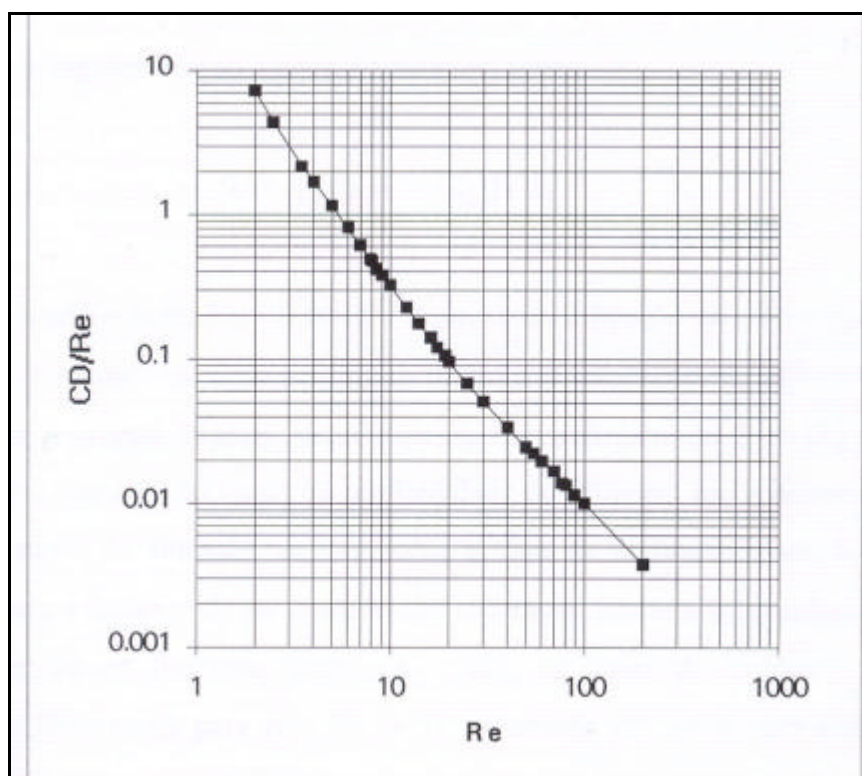


Figura 4.2 – Curva de Camp, que representa  $C_D/Re$  em função de  $Re$ , em escala logarítmica [46].

Na Tabela 4.2 encontram-se os valores obtidos, para cada material, de modo a se obter o valor de esfericidade  $?$  (Exemplo de cálculo em **Error! Reference source not found.**).

Tabela 4.2 – Resultados do coeficiente  $C_D/Re$ ,  $Re$ ,  $d_H$ ,  $?$ , para a argila expandida, CAG e areia.

Material	$C_D/Re$	$Re$	$d_H$ (mm)	$d_m$ (mm)	$?$
AE 0-0,5 mm	0,367	9,5	0,2752	1,0375	0,2652
AE 0-3 mm	0,117	19	0,3828	1,5375	0,2490
AE 0,5-3 mm	0,445	8,5	0,2691	1,75	0,1538
Areia 0,25-0,5 $\mu m$	0,080	24	0,3640	0,375	0,9708
CAG 0,075-0,5 $\mu m$	2,152	3,7	0,1545	0,2875	0,5374
CAG 0,5-1 mm	0,250	13	0,3201	0,75	0,4268

Como se pode observar na tabela anterior, a areia é o material que apresenta maior esfericidade, muito próxima de 1, seguida pelo carvão activado, indo de encontro ao esperado. Ives [61] encontrou, para a areia, os seguintes valores:  $d_H=0,557$  mm e  $\phi=0,85$ . O carvão activado apresenta granulados mais uniformes e por essa razão possui valores de esfericidade superiores aos das argilas expandidas.

Considerando, novamente, que AE 0-0,5 mm corresponde na realidade a AE 0-2 mm, verifica-se que a esfericidade diminui com o aumento das partículas. Em parte, esta tendência pode ser explicada pelo facto das fracções maiores apresentarem partículas com maior diversidade de formas, já que muitas se encontram partidas.

Na figura seguinte é possível visualizar-se as três fracções dos rejeitados de argila expandida. A fotografia foi obtida com uma câmara digital Canon PowerShot S50®.



Figura 4.3 – Imagem fotográfica das várias fracções de argila expandida.

Na tentativa de observar mais em pormenor a morfologia das várias fracções de argila expandida e CAG, apresentam-se de seguida imagens fotográficas obtidas por uma lupa Nixon FX-35 DX com sistema de micrografia HFX-DX (Figuras 4.4 – 4.8).

As partículas fotografadas das fracções em causa fornecem informação relevante quanto à superfície e forma das partículas. A fracção AE 0,5-3 mm apresenta partículas com formas mais diversificadas e aparentemente menos esféricas que as outras duas (confirmando os dados da Tabela 4.2).

Quanto ao aspecto da superfície, AE 0-0,5 mm parece não possuir tantos poros superficiais como AE 0-3mm e AE 0,5-3 mm. Os poros das superfícies externas são uma característica importante em termos de fixação de impurezas na filtração de água, mesmo quando a esfericidade das partículas, densidade de empacotamento e porosidade dos leitos não são favoráveis.

As Figura 4.7 e Figura 4.8 demonstram as diferenças de morfologia das duas frações de CAG, que originam a diferença observada no cálculo do valor de esfericidade. CAG 0,075-0,5 mm exibe claramente partículas com forma mais regular e menos diversificada.

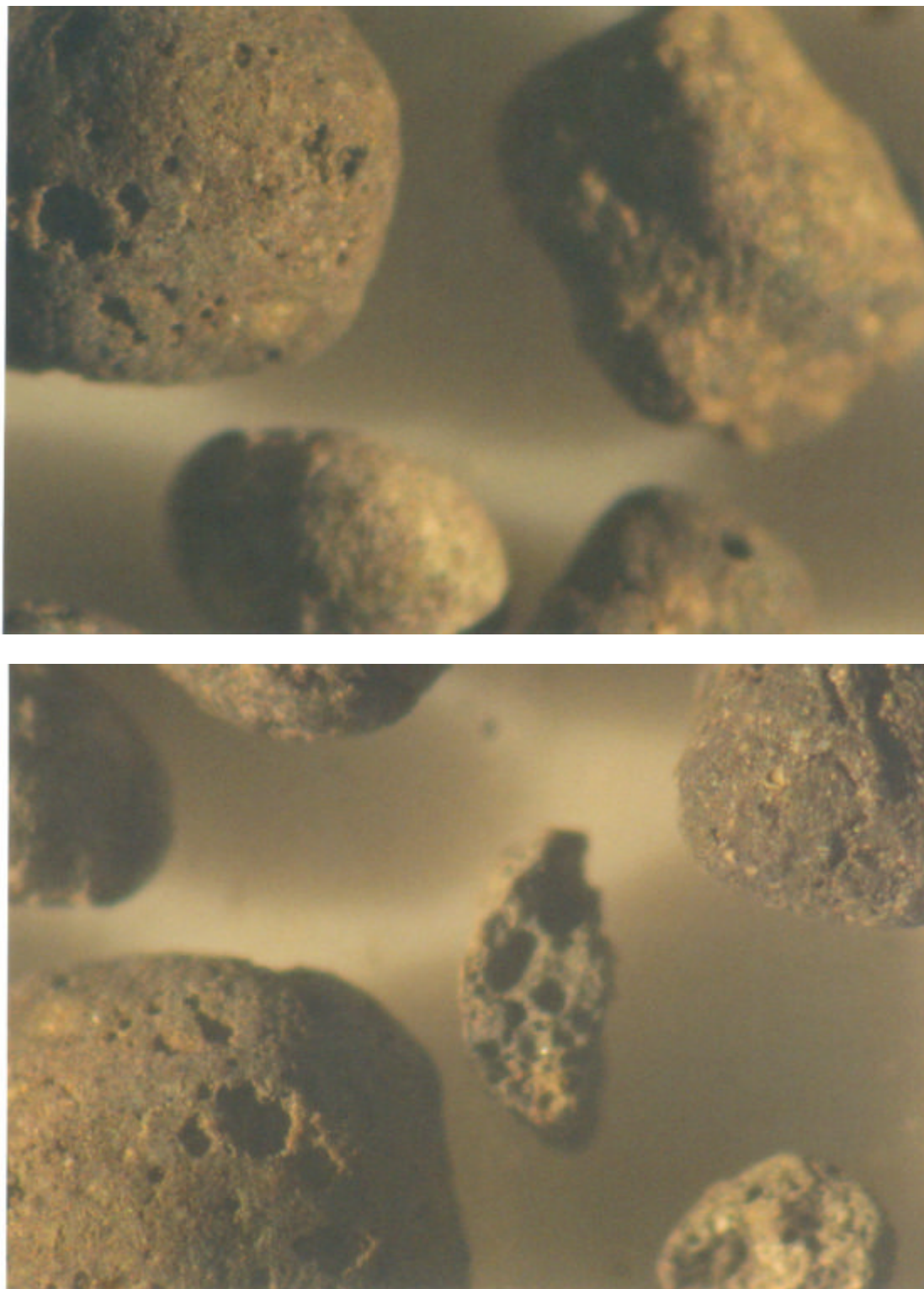


Figura 4.4 – Imagens fotográficas (ampliação 1,19x) de AE 0,5-3 mm.





Figura 4.5 – Imagem fotográfica (ampliação 1,14x) de AE 0-3 mm.

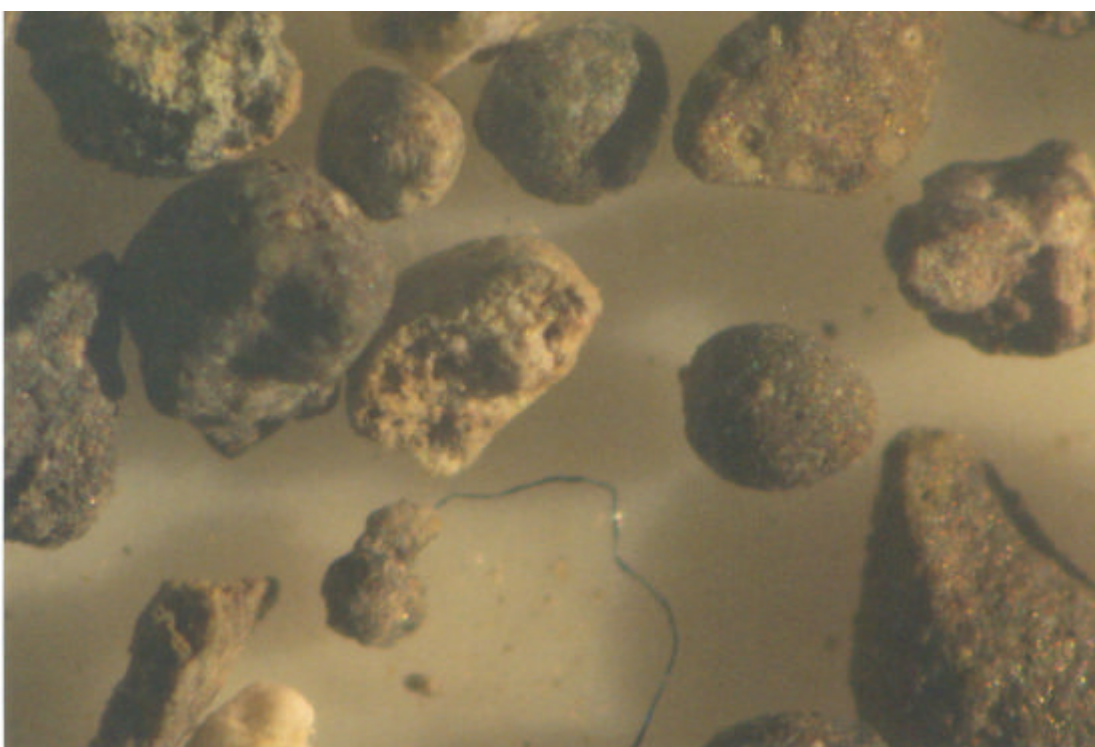


Figura 4.6 – Imagem fotográfica (ampliação 1,29x) de AE 0-0,5 mm.

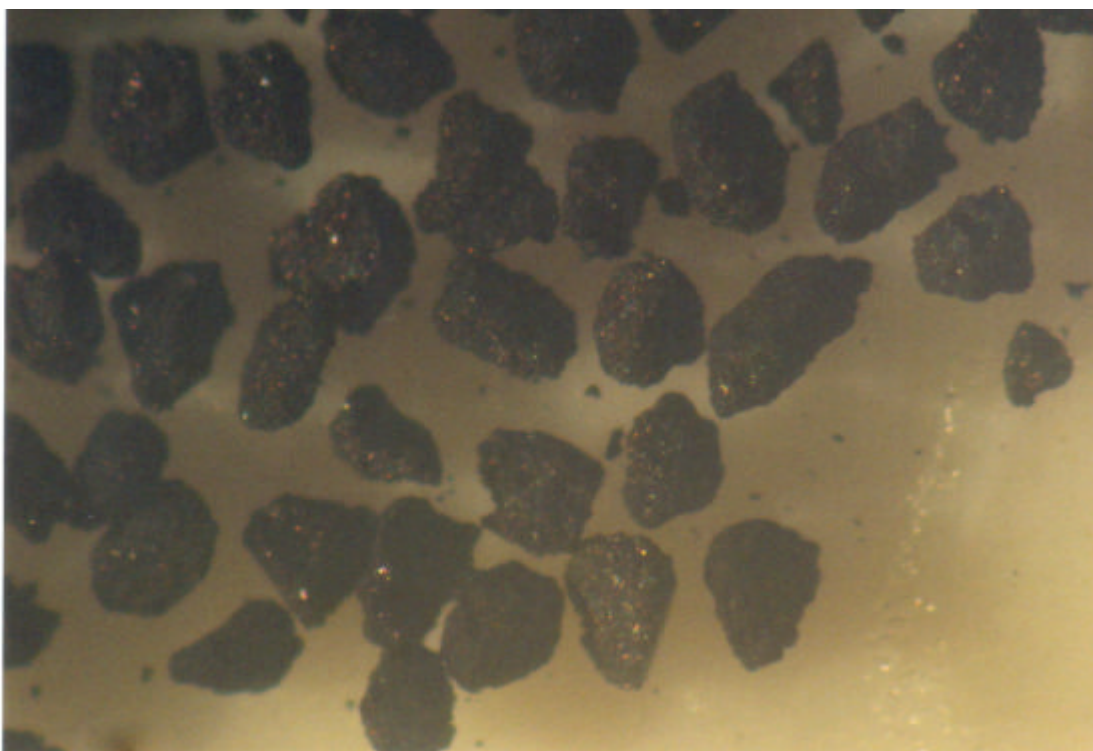


Figura 4.7 – Imagem fotográfica (ampliação 1,49x) de CAG 0,075-0,5 mm.

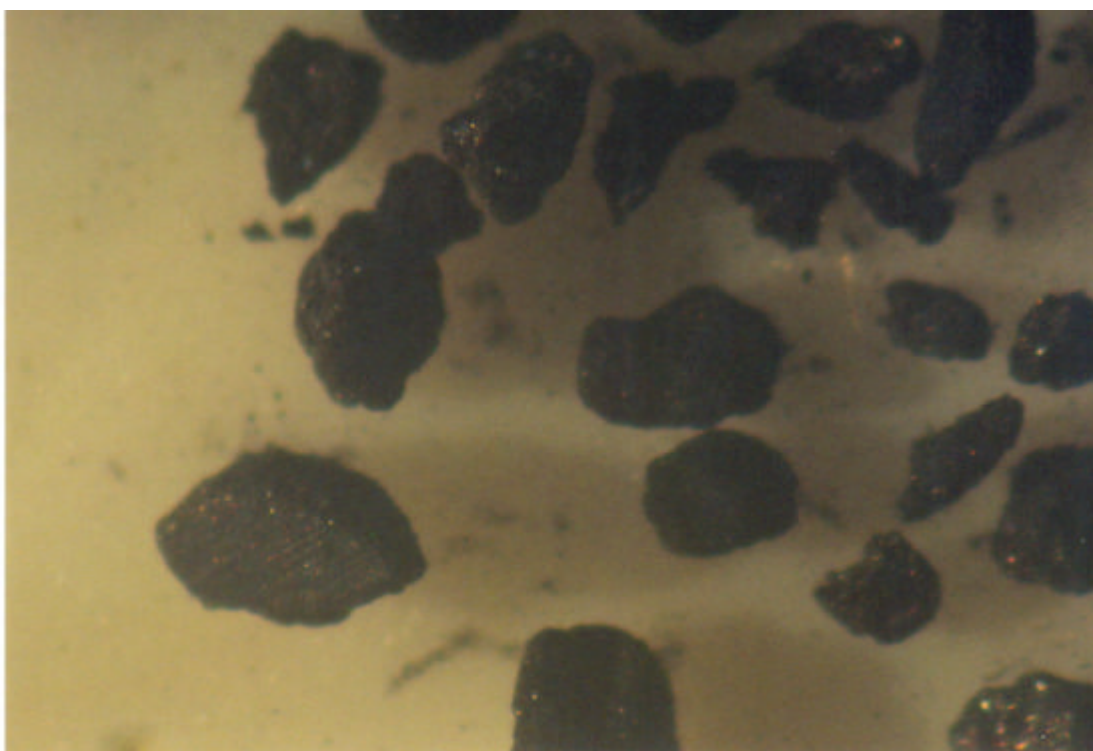


Figura 4.8 – Imagem fotográfica (ampliação 1,19x) de CAG 0,5-1 mm.

### 4.3 Densidade de empacotamento e porosidade dos leitos

A densidade de empacotamento dos vários materiais utilizados como leitos filtrantes foi determinada segundo o procedimento descrito em 2.4.

Tabela 4.3 – Densidade de empacotamento das várias fracções de argila expandida e dos materiais usados em estudos comparativos.

Material	$\rho_e$ (g/cm <sup>3</sup> )
AE 0-0,5 mm	0,752
AE 0-3 mm	0,602
AE 0,5-3 mm	0,564
Areia 0,250-0,5 mm	1,614
CAG 0,075-0,5 mm	1,041
CAG 0,5-1 mm	0,479

Como se pode observar na Tabela 4.3, no que toca às argilas expandidas, as fracções granulométricas mais finas apresentam maior densidade de empacotamento, uma vez que ao apresentar uma maior percentagem de partículas mais pequenas, o contacto se torna mais eficaz. Embora AE 0-0,5 mm (que na realidade corresponde a AE 0-2 mm), CAG 0,075-0,5 mm e Areia 0,250-0,5 mm apresentem fracções granulométricas semelhantes, os dois últimos têm uma maior densidade de empacotamento. Este facto pode ser explicado tendo em conta dois possíveis factores: em primeiro, a influência da esfericidade das partículas (as partículas de argila expandida apresentam uma geometria mais irregular, do que as de CAG e areia, que à vista desarmada são claramente mais esféricas e tal pode ser confirmado pela Tabela 4.2, onde se verifica que maiores valores de esfericidade correspondem a maiores densidades de empacotamento); e segundo, deve ter-se em conta que para fracções granulométricas semelhantes, a distribuição pode ser variável.

A porosidade de um leito de partículas é definida como o volume de poros por unidade de volume de filtro. Depende da esfericidade das partículas e para esfericidades máximas próximas de 1, a porosidade é menor, uma vez que as partículas possuem um empacotamento optimizado.

A porosidade do leito (e) pode ser calculada pela seguinte equação, proposta por Ives [61].

$$e=1-[M/(\rho_s.V_f)] \quad (18)$$

onde  $M$  é a massa do leito filtrante,  $\rho_s$  a densidade do material e  $V_f$  o volume aparente ocupado pelo material na coluna.

Outro parâmetro geométrico com interesse para caracterizar os leitos é  $S$ , que representa a área superficial disponível para a retenção por unidade de volume do leito, e que pode ser calculado, segundo Ives [61], através da seguinte equação:

$$S = 6 \cdot (1 - e) / (\phi \cdot d_H) \quad (19)$$

onde  $e$  é a porosidade,  $\phi$  a esfericidade e  $d_H$  o diâmetro hidráulico (Tabela 4.2). Os resultados encontram-se representados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Valores da porosidade e do parâmetro  $S$ , para as argilas expandidas, CAG e areia. (Exemplo de cálculo em **Error! Reference source not found.**).

Material	$e$	$S \text{ (mm}^2/\text{mm}^3\text{)}$
AE 0-0,5 mm	0,620	31,577
AE 0-3 mm	0,684	19,885
AE 0,5-3 mm	0,701	43,293
Areia 0,25-0,5 mm	0,342	11,165
CAG 0,075-0,5 mm	0,638	26,125
CAG 0,5-1 mm	0,768	10,192

Como seria de esperar, a areia é o material que apresenta menor porosidade do leito, por apresentar maior densidade de empacotamento. O carvão activado 0,5-1 mm é o material que tem mais alta porosidade (0,768) pois apresenta menor densidade de empacotamento, provocada pelo seu baixo valor de esfericidade (quando comparado com CAG 0,075-0,5  $\mu\text{m}$ ).

Menores porosidades de leito correspondem a menores velocidades de filtração possíveis, e por essa razão, a areia e AE 0-0,5 mm no decorrer dos ensaios de filtração colmatavam facilmente com água, quando sujeitas a maiores fluxos.

Seria de esperar que o parâmetro  $S$  (área superficial disponível para a retenção por unidade de volume do leito) aumentasse conforme diminuísse o tamanho dos grãos, mas por um acumular de excepções ocorridas nos parâmetros calculados dos quais  $S$  depende, apenas o carvão activado segue essa conjectura.

Mesmo assim, pode prever-se, pelo conhecimento destes parâmetros até aqui calculados, qual o material que fornecerá melhor resultado em termos de retenção física.

## **5 Filtração de íons metálicos e partículas em suspensão**



## 5.1 Remoção da turbidez

Os parâmetros estudados na remoção da turbidez com argila expandida são a altura do leito (L), o tamanho médio de partícula, a velocidade de filtração e a concentração inicial da solução a filtrar. Os resultados são posteriormente comparados com outros dois materiais: argila ZA4 e areia.

Os resultados obtidos no estudo da influência da altura do leito na remoção de turbidez, mantendo constante o tamanho médio das partículas de argila expandida, encontram-se representados nas Figuras 5.1 a 5.3.

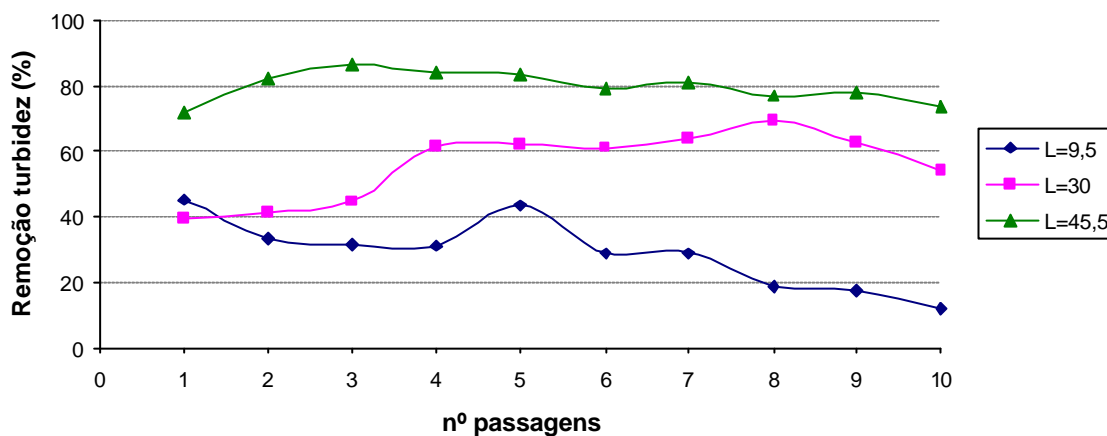


Figura 5.1 – Representação da % de remoção da turbidez em função do nº de passagens de 100 ml de solução  $C_0 = 42$  a  $44,7$  UNT, para leitos de AE 0,5-3 mm, de altura (L) variável, e velocidade de filtração=4,43 m/h.

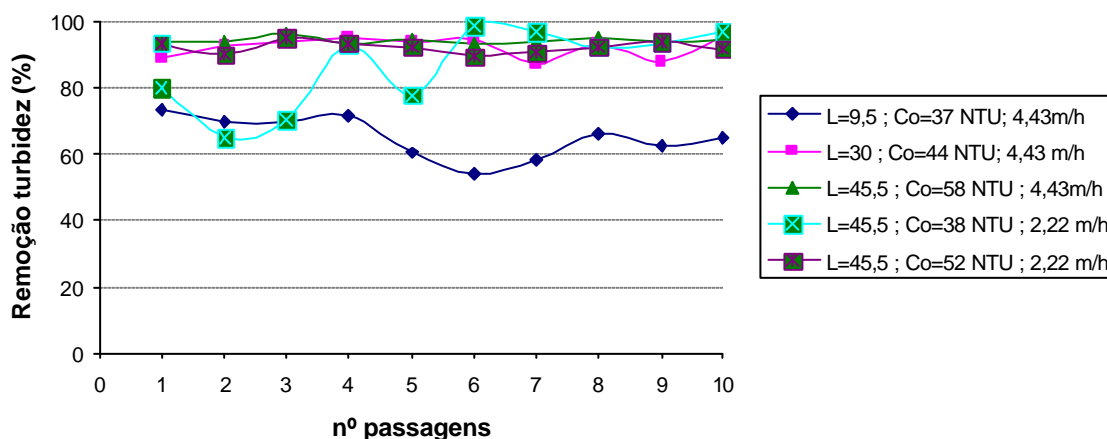


Figura 5.2 – Representação da % de remoção da turbidez em função do nº de passagens de 100 ml de solução  $C_0 = 37$  a  $58$  UNT, para leitos de AE 0-3 mm, de altura (L) variável.

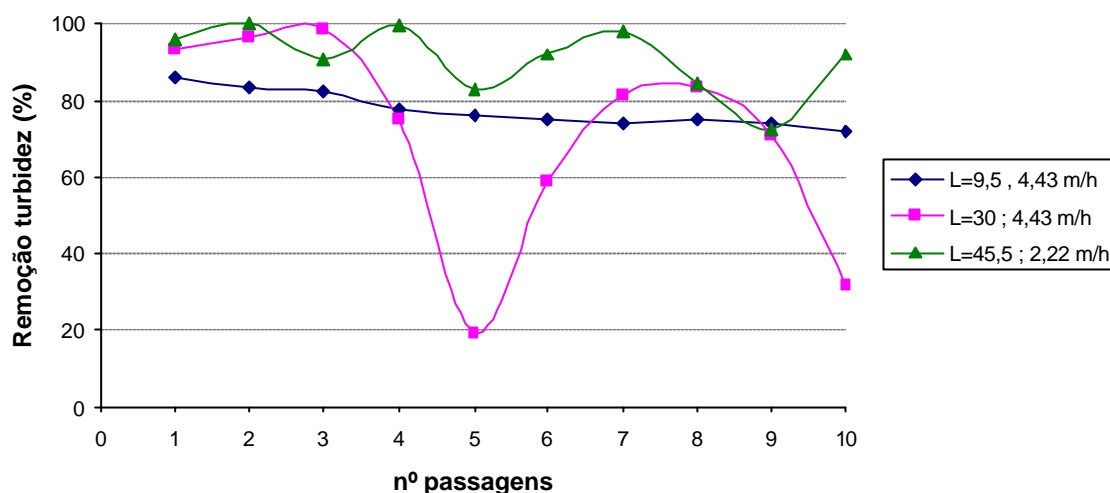


Figura 5.3 – Representação da % de remoção da turbidez em função do nº de passagens de 100 ml de solução  $C_0 = 37$  a  $48,3$  UNT, para leitos de AE 0-0,5 mm, com altura (L) e velocidade de filtração variáveis.

Aumentando a altura do leito de 9,5 cm para 30 e 45,5 cm, a área superficial aumenta de forma a reter mais material suspenso, obtendo-se deste modo eficiências de remoção superiores para a maior altura de leito testada, 45,5 cm.

Utilizando o leito de 30 cm também se obteve um excelente desempenho para AE 0-3 mm, e o mesmo poderia ter sucedido para AE 0-0,5 mm, caso não se verificasse um abaixamento súbito na quinta passagem (Figura 5.3). Este episódio talvez possa ser explicado pelo desprendimento de partículas que já se encontravam aprisionadas, ou pelo facto do água ter “encontrado” um caminho livre de partículas de leito.

Considerando então, o leito de 45,5 cm, observa-se que a percentagem de remoção de turbidez varia entre 80 a 100%, dependendo do tamanho médio das partículas que o constituem.

Para a granulometria maior, AE 0,5-3 mm, a remoção máxima obtida foi de 86%, apresentando resultados não tão satisfatórios como os obtidos para AE 0-3 mm e ainda com AE 0-0,5 mm, para a qual se verificaram remoções muito próximas dos 100%. Portanto, aumentando o tamanho médio de partícula, diminui a eficiência na remoção da turbidez, devido a um menor empacotamento entre partículas.

Para a mesma altura de leito e concentrações iniciais semelhantes, a diferença entre as velocidades de filtração usadas, 4,43 e 2,22 m/h, não parece ter grande relevância em termos de remoção de partículas tal como se pode observar na Figura 5.2.

Já Farizoglu *et al.* [54] encontraram valores inferiores de remoção para maiores velocidades de filtração. Tal poderá ser explicado pelas velocidades que estes autores testaram (7,64 a 22,91 m/h), que são bastante superiores e díspares às utilizadas neste trabalho, por uma questão de índole prática.

Mas o uso de velocidades muito elevadas pode originar problemas, explicados por Farizoglu *et al.* [54]. No decorrer da filtração, as partículas de argila vão sendo depositadas nos poros, o que leva à sua redução (em tamanho e quantidade) e ao consequente aumento da velocidade da água no local, que arrasta as partículas previamente depositadas no leito, e que surgem no efluente de saída. É de notar ainda que aumentando a velocidade de filtração, aumentam as forças de arrasto que leva igualmente a que uma maior quantidade de material particulado seja arrastada.

Nas grandes estações de tratamento e purificação de água, o controlo das perdas de carga é um factor fundamental na sua produtividade [60].

Não se efectuaram os cálculos da evolução das perdas de carga ao longo do tempo, visto ter-se utilizado uma montagem experimental de controlo totalmente manual e descontínua (só se apresentam os resultados de queda de pressão, com o filtro limpo, variando a velocidade de filtração).

Embora não tenha sido observado, seria de esperar que o aumento da altura do leito causasse aumento da força de fricção (devido ao aumento da área superficial), originando aumento de perdas de carga.

Como também seria de prever, as perdas de carga aumentam com o tempo de operação do filtro. À medida que o processo de filtração decorre, o material particulado nos poros leva à diminuição da sua quantidade e tamanhos, o que causa aumento da resistência na passagem do fluxo de água. Essa resistência traduz-se em perdas de carga.

De modo a estudar o efeito da concentração inicial de partículas em suspensão, na remoção, efectuou-se uma série de ensaios com soluções de elevada concentração inicial, que se encontram representados na Figura 5.4 e que devem ser comparados com os resultados apresentados nas Figuras 5.1 a 5.3.

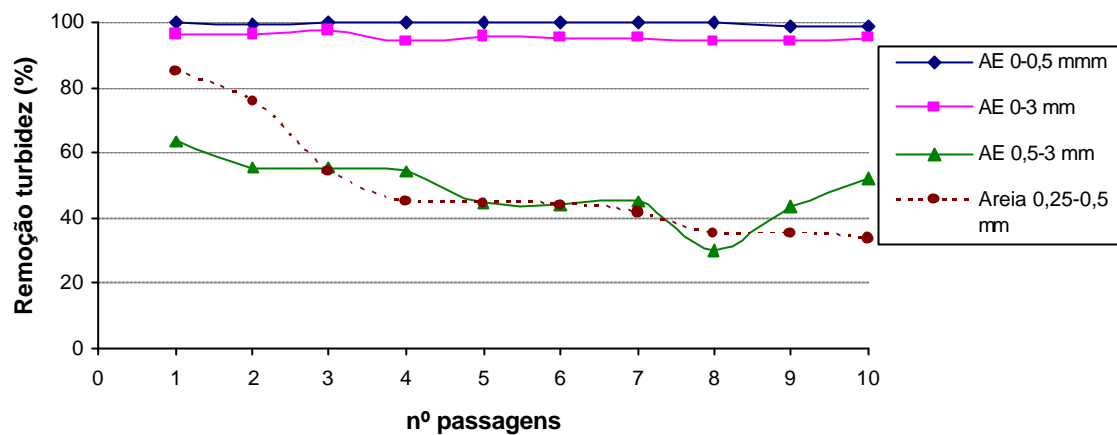


Figura 5.4 – Representação da % de remoção da turbidez em função do nº de passagens de 100 ml de solução  $C_0 = 199,7$  a  $438,7$  UNT, para leitos de AE, com altura ( $L$ ) =  $45,5$  cm e velocidade de filtração variáveis. Resultados obtidos com areia são fornecidos para comparação.

Mesmo para concentrações cerca de dez vezes mais elevadas, o desempenho das frações AE 0-0,5 e 0-3 mm supera o da fração 0,5-3 mm. A eficiência de remoção atingiu, em quase todas as passagens, valores próximos de 100%, utilizando AE 0-0,5 mm.

Uma maior quantidade de partículas em suspensão irá colmatar muito mais rapidamente os poros existentes, servindo de tampão às partículas que são depois removidas.

Na Figura 5.4 é ainda possível observar o desempenho de outro material, areia com granulometria semelhante à da argila expandida. Supostamente, a superior porosidade da argila expandida (que não foi determinada, mas é visível) deveria incrementar a capacidade de retenção de sólidos suspensos, uma vez que a areia apenas retém material entre os espaços dos grãos do leito. Assim as partículas mais pequenas de argila, da suspensão contaminante, conseguem escapar mais facilmente para o efluente de saída.

Considerando os resultados apresentados em 4.3 (Densidade de empacotamento e porosidade dos leitos) de entre os materiais testados seria de prever ser a areia a fornecer os melhores resultados, atendendo unicamente ao valor de porosidade (que é mais baixo). Contudo o parâmetro  $S$  é o mais baixo dos materiais testados. Portanto, AE 0-0,5 mm apresenta as características mais apropriadas ao maior desempenho, tal como se verificou na prática, para as concentrações iniciais mais elevadas.

Utilizando soluções com turbidez inicial entre 8 e 45 UNT, logo inferior à testada nesta dissertação, Zhu *et al.* [12] alcançaram resultados excelentes na gama dos 0,02 a 0,04 UNT após filtração num leito de antracite e areia, com a particularidade de terem adicionado polímeros como aditivos.

A presença de carbonatos, principalmente em AE 00,5 mm, é responsável pelo aparecimento de uma certa turbidez na solução após a filtração, que não é claramente causada por partículas de argila não aprisionadas no filtro. As partículas resultantes dos precipitados de carbonato de cálcio são de tamanho relativamente pequeno, e como resultado, é muito fácil que escapem do leito filtrante [12]. Por isso, os valores de pH são elevados (~11,5). Para a resolução deste problema optou-se pela acidificação das soluções efluentes com 0,1 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado/ 50 ml de solução filtrada, cujo único inconveniente introduzido surge no pH extremamente baixo das soluções finais, de cerca de 2, mas nitidamente menos turvas. Esta pequena diluição introduzida nas soluções não afecta os resultados, uma vez que a solução inicial também sofre acidificação e a eficiência de remoção é apresentada sob a forma de uma razão.

Também foi testado outro material, a argila ZA4, na tentativa de encontrar outro material alternativo à areia, mas que não apresentasse o problema referido anteriormente (Figura 5.5).

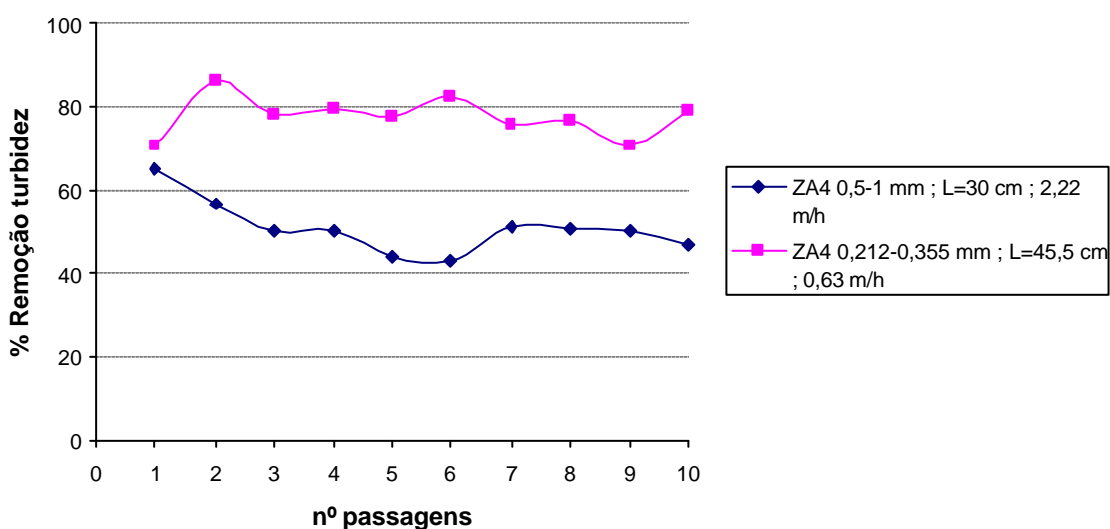


Figura 5.5 – Representação da % de remoção da turbidez em função do nº de passagens de 100 ml de solução C<sub>0</sub>= 338 e 551,77 UNT, para leitos de argila ZA4, calcinada a 600 °C, com altura (L) e velocidade de filtração variáveis.

A fácil colmatação da argila não permitiu utilizar velocidades de filtração superiores a 2,22 m/h. Da Figura 5.5 observa-se que mesmo a fracção com menor tamanho médio de partícula não apresenta resultados tão satisfatórios como os conseguidos com o uso de argila expandida. Apesar do problema do pH final, optou-se por prosseguir com os ensaios deste material.

## 5.2 Remoção de Ni (II)

Nas Figuras 5.6 a 5.8 apresentam-se os resultados dos ensaios de filtração de soluções contendo iões Ni (II), em leitos constituídos por argila expandida das três fracções granulométricas em estudo, para as velocidades de filtração de 4,43 m/h e 0,44 m/h. Em cada passagem utilizou-se 100 ml de solução com concentração inicial próxima de 10, 100 e 1000 ppm. Deste modo é possível analisar o efeito da concentração inicial de contaminante, do adsorvente utilizado e da velocidade de filtração. Os valores de percentagem de remoção, as leituras de pH e temperatura, referentes às soluções após filtração, apresentam-se em forma de tabelas no **Error! Reference source not found.** (**Error! Reference source not found.** - **Error! Reference source not found.**).

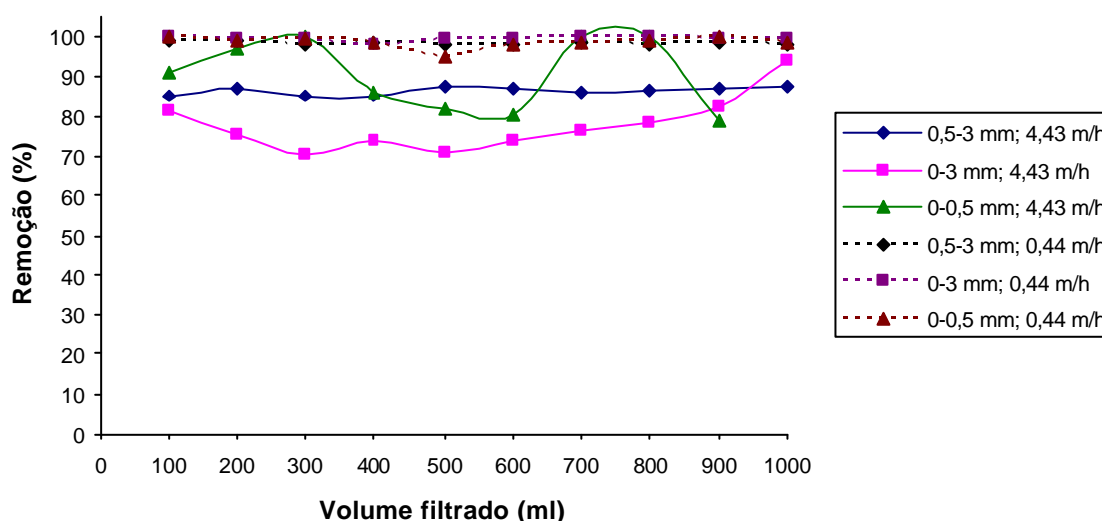


Figura 5.6 – Representação da percentagem de remoção de Ni (II) em função do volume filtrado, para leitos de argila expandida,  $C_0=10$  ppm, e velocidade de filtração variável.

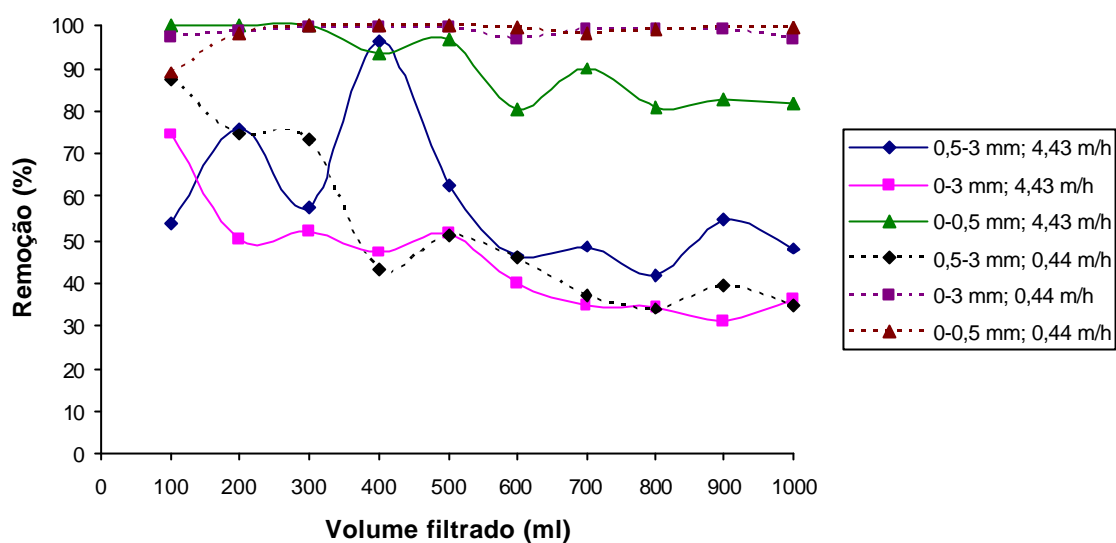


Figura 5.7 – Representação da percentagem de remoção de Ni (II) em função do volume filtrado, para leitos de argila expandida,  $C_0=100$  ppm, e velocidade de filtração variável.

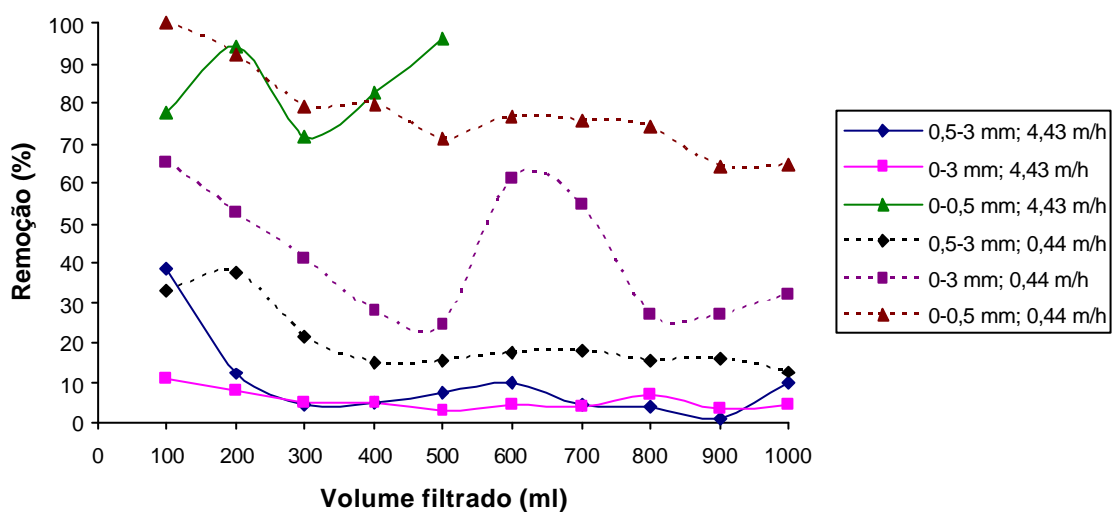


Figura 5.8 – Representação da percentagem de remoção de Ni (II) em função do volume filtrado, para leitos de argila expandida,  $C_0=1000$  ppm, e velocidade de filtração variável.

Como se pode observar nas figuras anteriores, as eficiências mais elevadas na remoção de Ni (II) para a velocidade de filtração de 4,43 m/h, correspondem aos ensaios em que foi utilizada a fracção mais fina, AE 0-0,5 mm, seguida de AE 0,5-3 mm e AE 0-3 mm. Esta ordem foi verificada para todas as concentrações iniciais testadas. A fracção AE 0-3 mm não apresenta o menor valor de densidade de empacotamento, mas, tal como se tinha observado na Tabela 3.2, referente à superfície específica, apresenta um valor muito inferior quando comparado com as outras duas fracções. Embora a fracção

AE 0-0,5 mm apresente um valor de superfície específica um pouco inferior ao da AE 0,5-3 mm, o melhor desempenho, como seria de esperar à partida pela análise dos resultados em 4.3, pode também ser resultado de uma maior densidade de empacotamento que AE 0-0,5 mm apresenta, o que indica que além da importância da partícula em si, a estrutura do leito formado, condiciona a remoção dos iões. Parece haver, portanto, um compromisso entre superfície específica e densidade de empacotamento (porosidade do leito), no qual para as partículas de maior tamanho, o efeito de superfície específica se sobrepõe.

Analisando os resultados em termos de concentração iniciais, observa-se que já para  $C_0 = 100$  ppm, com excepção de AE 0-0,5 mm, as eficiências de remoção baixam ao fim de algumas passagens, para valores, por vezes cerca de metade dos iniciais. Para  $C_0 = 1000$  ppm esse decréscimo é muito mais acentuado, ocorrendo, claramente, a saturação dos leitos de AE 0-3 mm e AE 0,5-3 mm, chegando-se a atingir eficiências inferiores a 10%. Mais uma vez, o leito de AE 0-0,5 mm, que não sofreu um fenómeno de saturação tão acentuado, continua a apresentar eficiências que variam entre 71 e 96%.

Considerando um valor de velocidade dez vezes menor, 0,44 m/h, é possível observar o melhor desempenho das três fracções das argilas expandida, para todas as concentrações iniciais, inclusive para 1000 ppm, em que a saturação não conduz a valores de eficiência tão baixos como os observados para os ensaios conduzidos a 4,43 m/h. O único ensaio que não apresentou melhoria na percentagem de remoção, utilizando uma velocidade de filtração mais baixa, foi o realizado com AE 0,5-3 mm e  $C_0 = 100$  ppm.

Os resultados da filtração usando uma velocidade mais baixa são muito melhores, mesmo utilizando as fracções granulométricas mais grosseiras. Provavelmente, a razão está associada ao aumento do tempo de contacto entre o contaminante e o adsorvente.

De forma a comparar a eficiência de remoção de Ni (II) da argila expandida, com outro material frequentemente utilizado para tal desiderato, apresentam-se na (Figura 5.9) os resultados da filtração de uma solução  $C_0 = 1000$  ppm, utilizando CAG 0,075-0,5 mm e 0,5-1 mm.



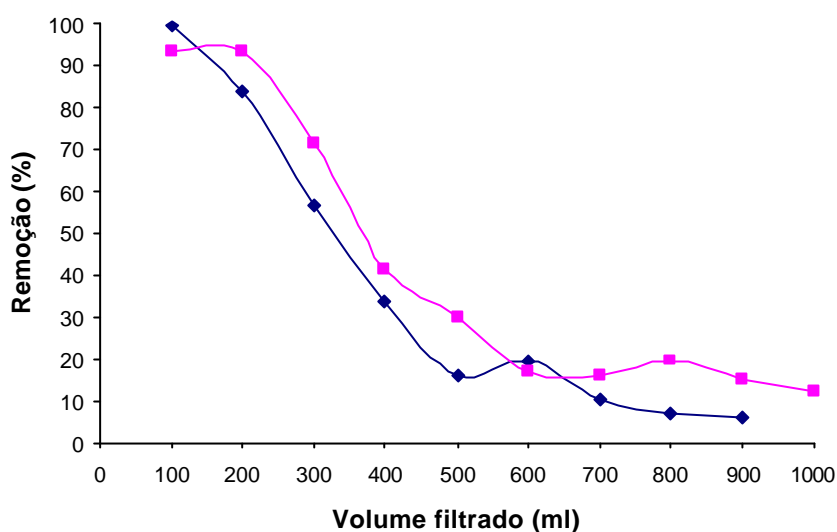


Figura 5.9 – Representação da percentagem de remoção de Ni (II) em função do volume filtrado, para leitos de CAG,  $C_0=1000$  ppm, e velocidade de filtração  $<0,44$  m/h.

Comparando a eficiência das duas fracções granulométricas de CAG, observa-se que a menor fracção, CAG 0,075-0,5 mm apresenta valores mais baixos nas últimas passagens, sendo então mais notório o início da saturação do leito. Os valores de superfície específica das duas fracções (Tabela 3.2) vão ao encontro do que se acabou de referir, uma vez que a menor fracção apresenta um menor valor.

Tendo em conta que os ensaios com CAG foram efectuados a velocidades inferiores a 0,44 m/h por causa da rápida colmatação do leito com água, comparando-se estes resultados com os correspondentes obtidos para a argila expandida (i.e., 0,44 m/h,  $C_0=1000$  ppm), verifica-se que, para as primeiras passagens, os leitos de CAG apresentam melhores eficiências que AE 0,5-3 mm e AE 0-3 mm. Contudo os leitos de CAG parecem ter tendência para atingir mais rapidamente a saturação, o que não se observa para AE 0-0,5 mm.

Todos os resultados de remoção de Ni (II) foram também representados graficamente, em termos da massa de contaminante retido por grama de adsorvente (Figuras 5.10 a 5.13).

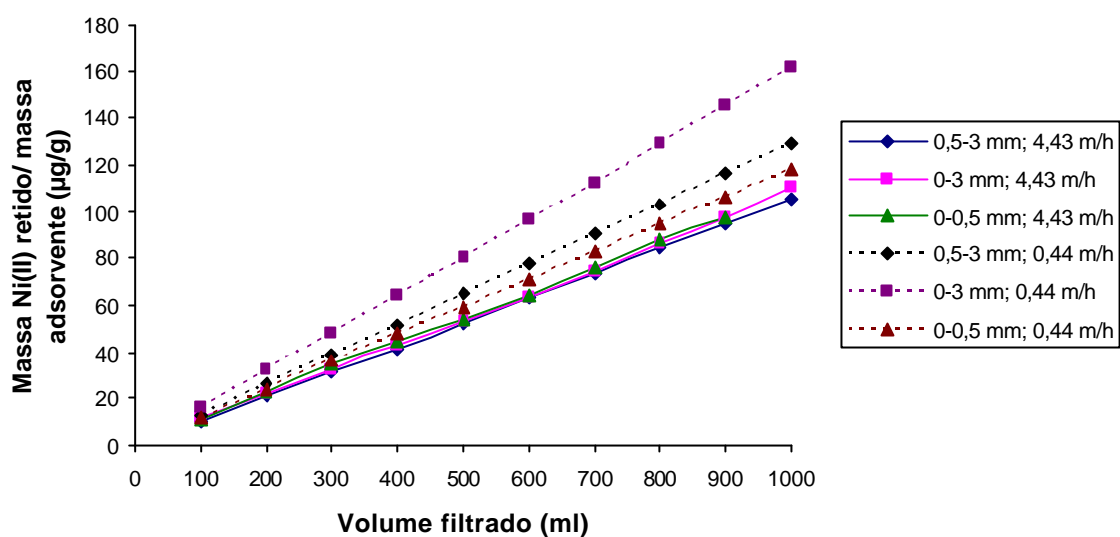


Figura 5.10 – Representação da massa de Ni (II) retido por unidade de massa de material filtrante em função do volume filtrado, para leitos de argila expandida,  $C_0=10$  ppm, e velocidade de filtração variável.

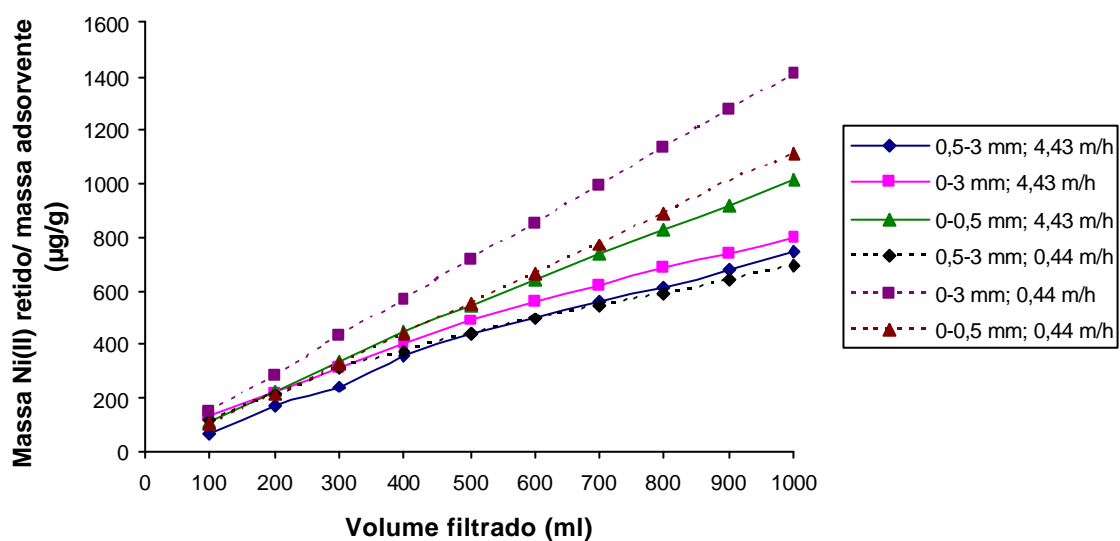


Figura 5.11 – Representação da massa de Ni (II) retido por unidade de massa de material filtrante em função do volume filtrado, para leitos de argila expandida,  $C_0=100$  ppm, e velocidade de filtração variável.

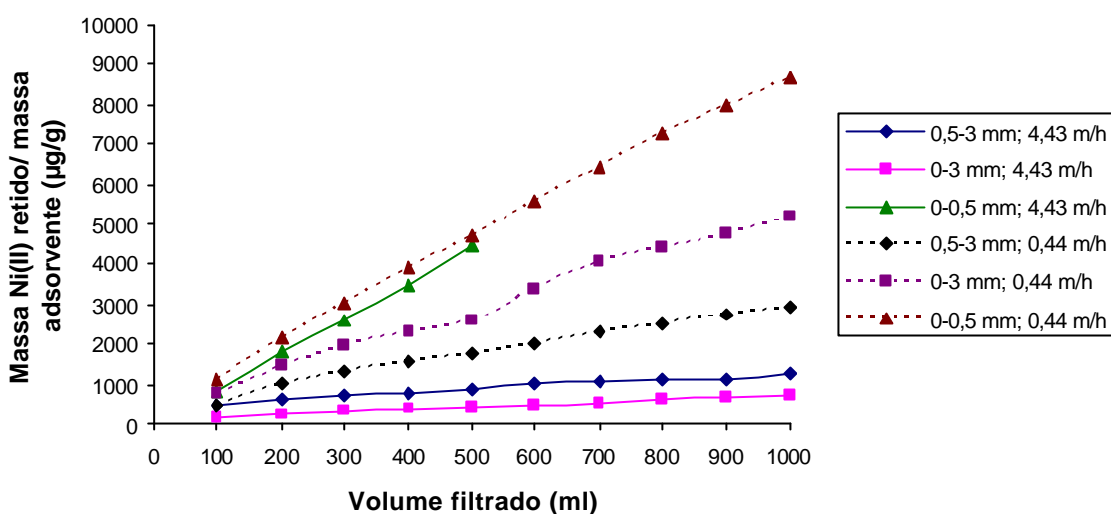


Figura 5.12 – Representação da massa de Ni (II) retido por unidade de massa de material filtrante em função do volume filtrado, para leitos de argila expandida,  $C_0=1000$  ppm, e velocidade de filtração variável.

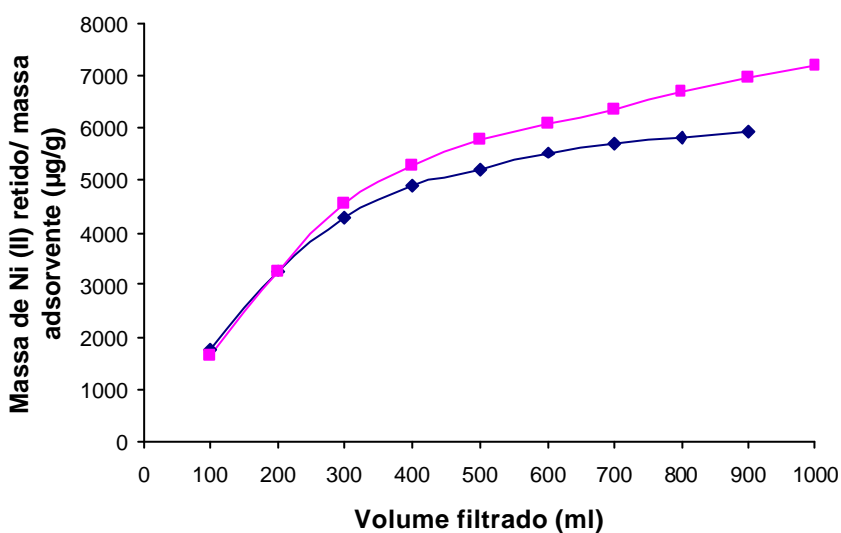


Figura 5.13 – Representação da massa de Ni (II) retido por unidade de massa de material filtrante em função do volume filtrado, para leitos de CAG,  $C_0=1000$  ppm, e velocidade de filtração  $<0,44$  m/h.

Esta forma de representar a remoção do contaminante fornece outro tipo de informações que podem não ir, aparentemente, ao encontro dos resultados expressos no *ratio* de % de remoção.

Tal como se tinha observado anteriormente, o uso de regimes mais lentos de filtração assegura níveis de remoção superiores (linhas a tracejado). O leito de AE 0-0,5 mm

apresenta maiores percentagens de remoção, mas apenas para  $C_0=1000$  ppm a quantidade de Ni (II) retida é superior à conseguida com as outras fracções. Este tipo de representação é capaz de revelar que AE 0-3 mm é, na maioria dos ensaios, a fracção que garante maior quantidade retida por grama de leito.

Todas estas aparentes contradições podem ser explicadas pelos valores de densidade de empacotamento (Tabela 4.3). Enquanto AE 0-3 mm apresenta um valor de  $0,602 \text{ g/cm}^3$ , a AE 0-0,5 mm corresponde  $0,752 \text{ g/cm}^3$ , ou seja, o mesmo volume de leito é constituído por uma menor quantidade de AE 0-3 mm e daí advém o seu baixo desempenho relativo quando avaliado em termos de percentagem.

Todavia, o volume da coluna é fixo, e em termos práticos o leito mais adequado é o que fornece maiores percentagens de remoção.

As duas fracções de CAG apresentam valores próximos aos atingidos por AE 0-0,5 mm, a  $0,44 \text{ m/h}$ , mas é visível a alteração do crescimento da massa retida logo a partir da 3ª passagem. Ou seja, para um número de passagens superior a 10, a argila expandida deverá continuar com um desempenho crescente. Este exemplo permite mostrar a importância do declive na análise das concentrações de contaminante retido.

Na

Tabela 5.1 encontram-se representados os declives das rectas representadas nas Figuras 5.10 a 5.13.

Para o caso do CAG, optou-se por apresentar os declives da linha até e depois dos 300 ml, uma vez que apresenta uma tendência logarítmica (Figura 5.13). A diminuição de declive após os 300 ml indica a clara saturação que o CAG sofre para concentrações elevadas de Ni (II).

Na restante análise dos declives é notório que à medida que a concentração aumenta, AE 0-0,5 mm mostra ter bastante capacidade em termos de retenção de contaminante.

Tabela 5.1 – Declives das rectas da representação da concentração de Ni (II) retido por unidade de massa de material filtrante em função do volume filtrado; (i) - até aos 300 ml; (ii) - depois dos 300 ml.

C <sub>0</sub> (ppm)	Velocidade de filtração (m/h)	Adsorvente	Declive (µg/(g.ml))
10	4,43	AE 0-0,5 mm	0,1078
		AE 0-3 mm	0,1086
		AE 0,5-3 mm	0,1055
	0,44	AE 0-0,5 mm	0,1183
		AE 0-3 mm	0,1611
		AE 0,5-3 mm	0,1291
100	4,43	AE 0-0,5 mm	0,9922
		AE 0-3 mm	0,7394
		AE 0,5-3 mm	0,7377
	0,44	AE 0-0,5 mm	1,1221
		AE 0-3 mm	1,4121
		AE 0,5-3 mm	0,6149
1000	4,43	AE 0-0,5 mm	8,9546
		AE 0-3 mm	0,6403
		AE 0,5-3 mm	0,7875
	0,44	AE 0-0,5 mm	8,3797
		AE 0-3 mm	4,9192
		AE 0,5-3 mm	2,5765
	<0,44	CAG 0,5-1 mm (i)	14,454
		CAG 0,075-0,5 mm (i)	12,547
		CAG 0,5-1 mm (ii)	3,5769
		CAG 0,075-0,5 mm (ii)	2,6218

### 5.3 Remoção de Pb (II)

As Figuras 5.14 a 5.16 apresentam os resultados da remoção de Pb (II) através da filtração de soluções contaminadas, de várias concentrações iniciais (10, 100 e 1000 ppm), à velocidade de filtração de 4,43 m/h e 0,44 m/h, e leitos constituídos por argila expandida (AE 0-0,5 mm, AE 0-3 mm e AE 0,5-3 mm).

Tal como para a remoção de Ni (II), os valores de percentagem de remoção, as leituras de pH e temperatura, referentes às soluções após filtração, apresentam-se em forma de tabelas no **Error! Reference source not found.** (Tabelas 9.21 a 9.38).

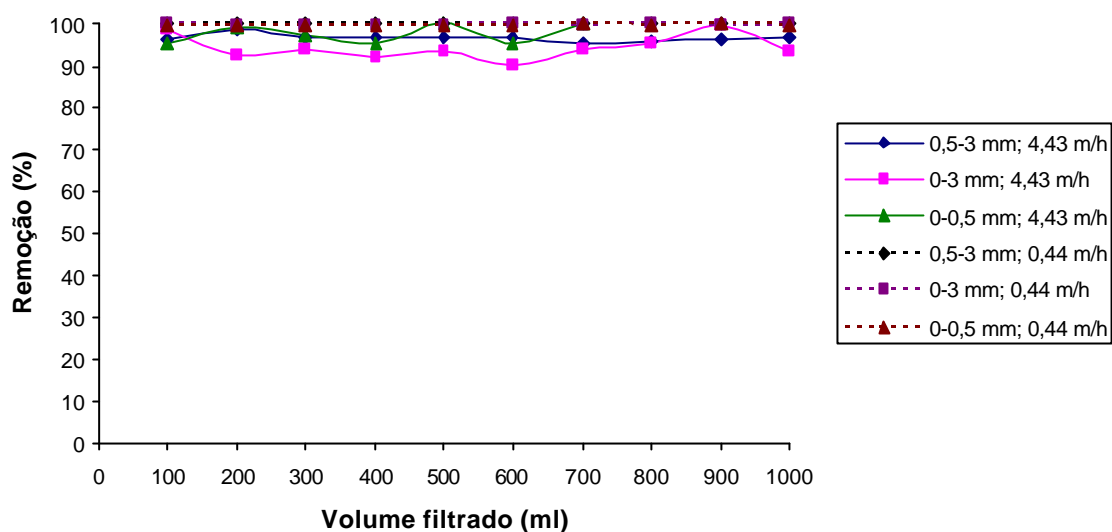


Figura 5.14 – Representação da percentagem de remoção de Pb (II) em função do volume filtrado, para leitos de argila expandida,  $C_0=10$  ppm, e velocidade de filtração variável.

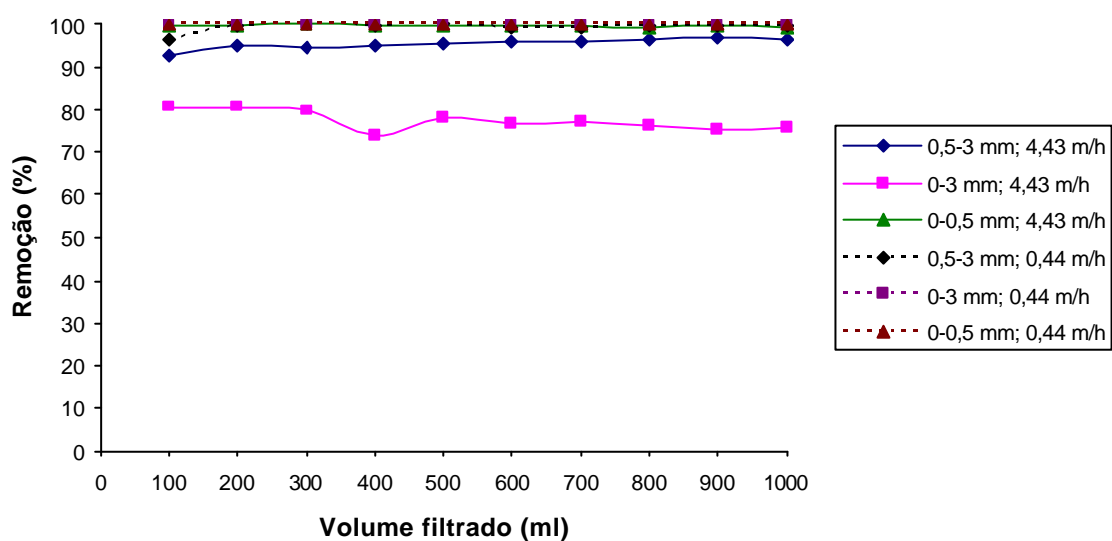


Figura 5.15 – Representação da percentagem de remoção de Pb (II) em função do volume filtrado, para leitos de argila expandida,  $C_0=100$  ppm, e velocidade de filtração variável.

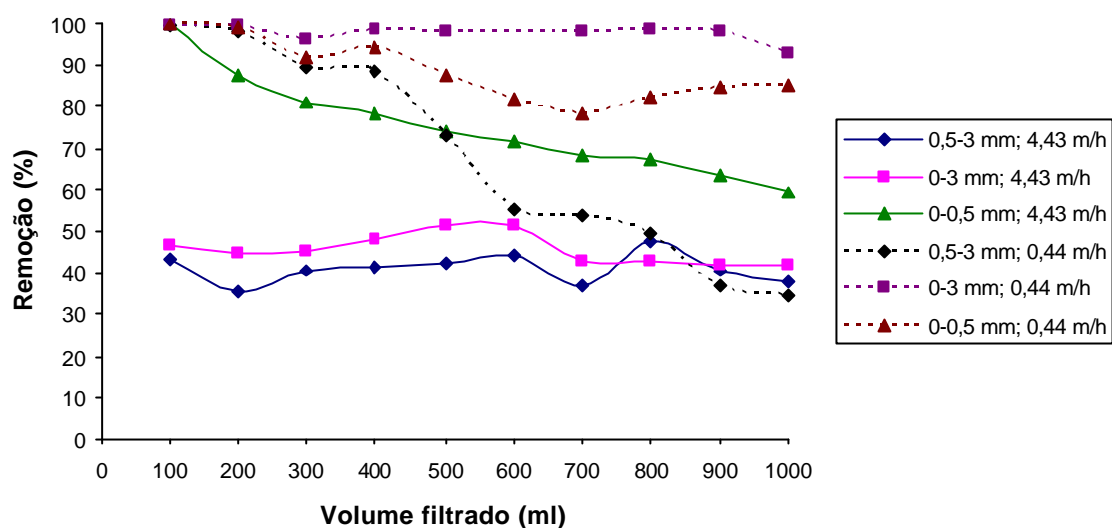


Figura 5.16 – Representação da percentagem de remoção de Pb (II) em função do volume filtrado, para leitos de argila expandida,  $C_0=1000$  ppm, e velocidade de filtração variável.

Analisando as percentagens de remoção de Pb (II) para a filtração a 4,43 m/h, verifica-se que para a menor concentração inicial, 10 ppm, todas as fracções granulométricas de argila expandida apresentam bons resultados, sempre superiores a 90% (Figura 5.14).

À medida que a concentração inicial sobe, apenas a fracção 0-0,5 mm continua com o mesmo desempenho verificado para  $C_0=10$  ppm, isto é, na ordem dos 99 %. AE 0-3 mm apresenta as remoções mais baixas. Para 1000 ppm as eficiências descem cerca de metade das encontradas para 10 ppm, com excepção, mais uma vez, de AE 0-0,5 mm que apresenta remoções superiores a 60%.

Para a velocidade de filtração 0,44 m/h, mesmo considerando a concentração inicial mais elevada, as eficiências de remoção são muito elevadas. Tal como foi referido na análise dos resultados de Ni (II), um maior tempo de contacto entre o contaminante e as partículas do leito permite uma remoção mais eficaz do contaminante.

De forma semelhante ao que ocorre na remoção de Ni (II) a 4,43 m/h, também na remoção de Pb (II), AE 0-0,5 mm é a granulometria mais eficiente, seguida de AE 0,5-3 mm e finalmente AE 0-3 mm, com excepção para a concentração inicial  $C_0=1000$  ppm, onde o menor desempenho é o de AE 0,5-3mm. Para a menor velocidade de filtração e maior concentração inicial, AE 0-3 mm é mais eficiente para o Pb (II), embora não o seja para o Ni (II), para as mesmas condições.

Também os ensaios realizados com leitos de CAG (Figura 5.17) apresentam ótimos valores de % de remoção, semelhantes aos da argila expandida.

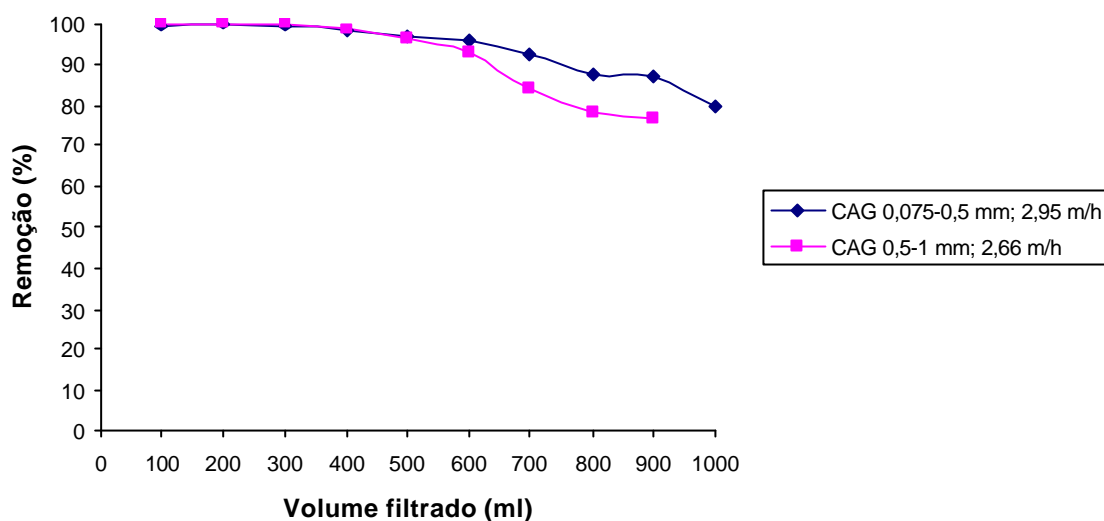


Figura 5.17 – Representação da porcentagem de remoção de Pb (II) em função do volume filtrado, para leitos de CAG,  $C_0=1000$  ppm, e velocidade de filtração variável.

Os resultados da remoção de Pb (II) em termos da massa de contaminante retido por grama de adsorvente encontram-se representados graficamente nas Figuras 5.18 a 5.21.

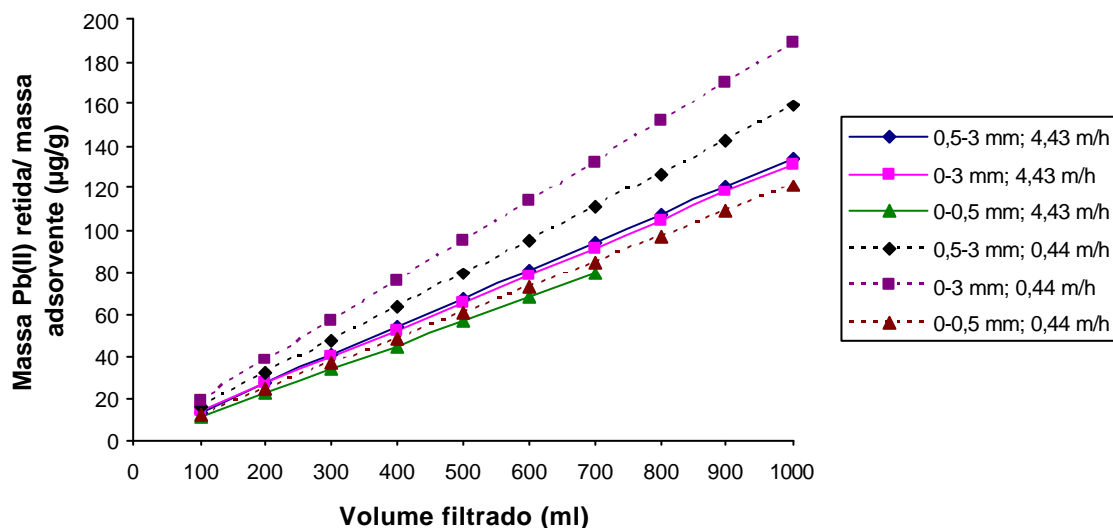


Figura 5.18 – Representação da massa de Pb (II) retido por unidade de massa de material filtrante em função do volume filtrado, para leitos de argila expandida,  $C_0=10$  ppm, e velocidade de filtração variável.



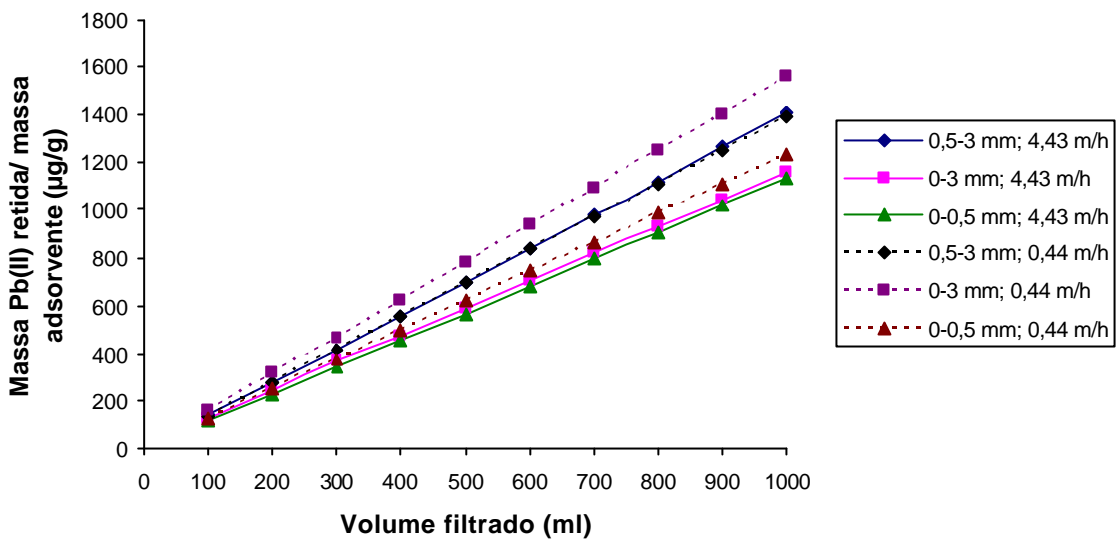


Figura 5.19 – Representação da massa de Pb (II) retido por unidade de massa de material filtrante em função do volume filtrado, para leitos de argila expandida,  $C_0=100$  ppm, e velocidade de filtração variável.

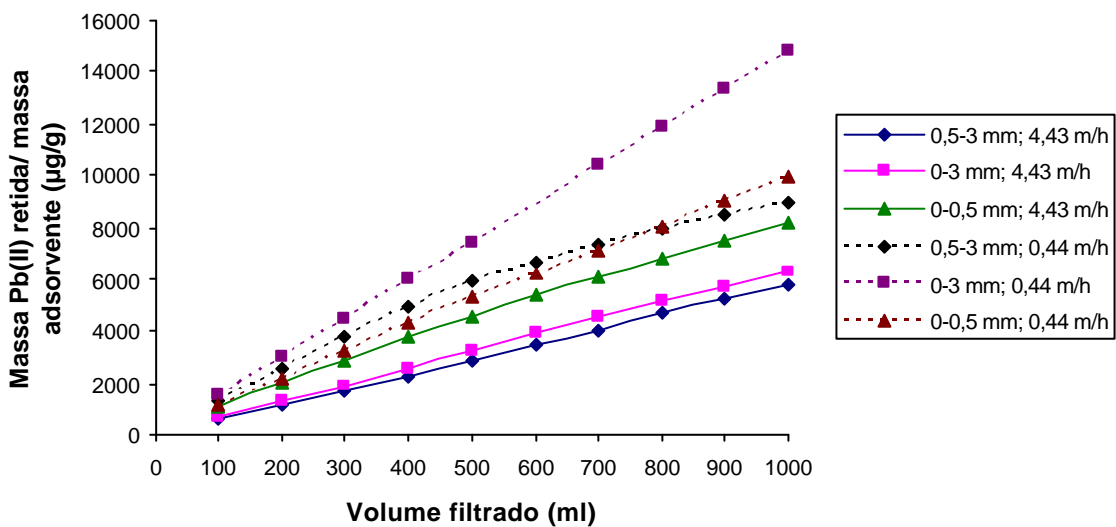


Figura 5.20 – Representação da massa de Pb (II) retido por unidade de massa de material filtrante em função do volume filtrado, para leitos de argila expandida,  $C_0=1000$  ppm, e velocidade de filtração variável.

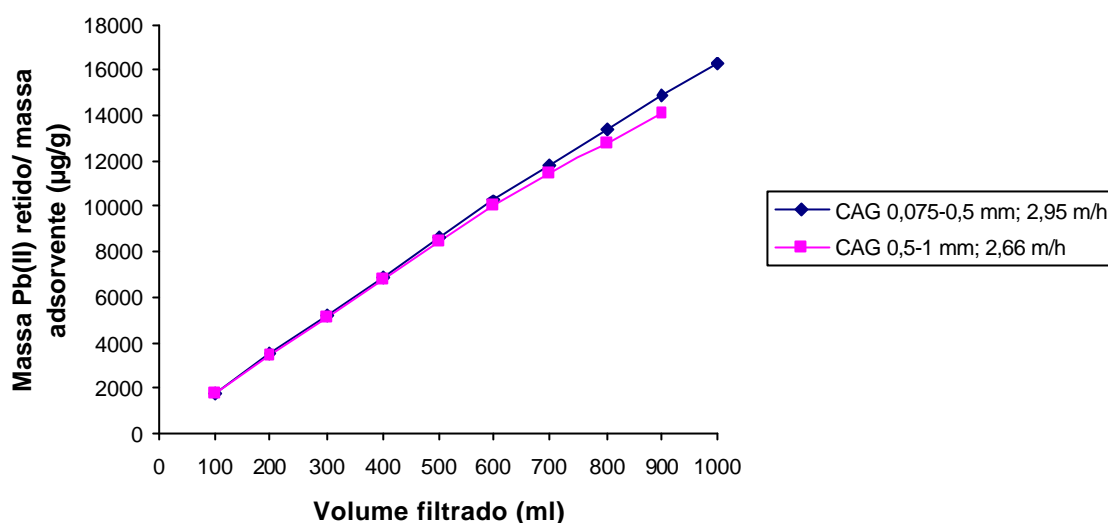


Figura 5.21 – Representação da massa de Pb (II) retido por unidade de massa de material filtrante em função do volume filtrado, para leitos de CAG,  $C_0=1000$  ppm, e velocidade de filtração variável.

Pela análise das Figuras 5.18 a 5.20, pode observar-se que AE 0-3 mm, tal como acontecia na remoção de Ni (II), é a fracção de argila expandida com a maior capacidade de retenção de contaminante por grama de adsorvente, para velocidades mais baixas (0,44 m/h). Considerando os ensaios a 4,43 m/h, já AE 0-0,5 mm apresenta valores superiores às outras fracções, para 10 e 1000 ppm. Tal facto, parece sugerir que para um tempo de contacto menor, a forma como as partículas se dispõem no leito (i.e., a densidade de empacotamento) assume o controlo na remoção.

O CAG (Figura 5.21) apresenta, em termos de retenção de Pb (II) por grama de adsorvente, valores semelhantes aos observados para AE 0-3 mm, para uma velocidade de filtração de 0,44 m/h.

Pela comparação das Figura 5.21 e Figura 5.13, não se verifica a estabilização no crescimento das curvas, observada para a remoção de Ni (II).

Na Tabela 5.2 encontram-se representados os declives das rectas representadas nas Figuras 5.18 a 5.21.

Tabela 5.2 – Declives das rectas da representação da concentração de Pb (II) retido por unidade de massa de material filtrante em função do volume filtrado.

C <sub>0</sub> (ppm)	Velocidade de filtração (m/h)	Adsorvente	Declive (µg/(g.ml))
10	4,43	AE 0-0,5 mm	0,1133
		AE 0-3 mm	0,1302
		AE 0,5-3 mm	0,1339
	0,44	AE 0-0,5 mm	0,121
		AE 0-3 mm	0,1892
		AE 0,5-3 mm	0,1587
100	4,43	AE 0-0,5 mm	1,1333
		AE 0-3 mm	1,1484
		AE 0,5-3 mm	1,4132
	0,44	AE 0-0,5 mm	1,2378
		AE 0-3 mm	1,5607
		AE 0,5-3 mm	1,3977
1000	4,43	AE 0-0,5 mm	7,8433
		AE 0-3 mm	6,3719
		AE 0,5-3 mm	5,8342
	0,44	AE 0-0,5 mm	9,6871
		AE 0-3 mm	14,794
		AE 0,5-3 mm	8,4125
	2,95	CAG 0,075-0,5 mm	16,232
	2,66	CAG 0,5-1 mm	15,589

Confrontando a eficiência dos materiais em estudo, tendo em conta o contaminante a remover, é clara a superioridade da remoção de chumbo, sendo essa diferença mais notória quando se consideram concentrações muito elevadas (como 1000 ppm), em que não se atingem percentagens de remoção inferiores a 10%, como acontecia para o Ni (II) com AE 0,5-3 mm e AE 0-3 mm. A análise dos declives da Tabela 5.2 confirma o que se acabou de referir.

Tal como em estudos anteriores ([46],[48],[47]), a remoção de Pb (II) por leitos argilosos é mais eficiente do que para outras espécies metálicas.

O facto de Pb (II) ser removido de forma mais eficiente que Ni (II), por adsorção, pode ser explicado pelo grau de dureza química, que depende da carga e raio dos catiões. Um metal com menor dureza interage mais facilmente com aniões, conduzindo, neste caso em particular, a maiores remoções [57]. Também Al-Asheh *et al.* [20] observaram a seguinte ordem de adsorção de metais em casca de pinheiro:  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$ .

#### 5.4 Mecanismo de remoção de Ni (II) e Pb (II), por filtração

Na adsorção de iões metálicos em argilas, o intercâmbio catiónico ocorre graças ao contacto do metal com o adsorvente por períodos de tempo elevados. Nos ensaios de filtração o tempo de contacto é muito baixo, e surge a dúvida se o mecanismo de remoção de metais se deve a fenómenos de troca iónica, ou meramente a retenção física (considerando igualmente a adsorção à superfície). Em estudos semelhantes ao actual [47], o mecanismo de retenção dos iões metálicos parece envolver essencialmente processos de natureza física. Utilizando argilas ZA4 e Negro Campos como leitos de filtração, analisou-se por ICP a concentração dos iões mais sujeitos a intercâmbio nas argilas (Na, Al, Fe, Mn, Mg, K e Ca) face à concentração final de iões metálicos ( $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ ) em efluentes de soluções previamente contaminadas. A hipótese inicialmente formulada era que se o mecanismo de retenção durante a filtração se devia a intercâmbio iónico, então a concentração de contaminante retido devia ser aproximadamente igual à dos iões que se libertariam da argila. A hipótese não foi confirmada, verificando-se valores de retenção de iões metálicos muito superiores aos dos iões libertados, sendo estes resultado da simples passagem de água destilada ou ultrapura [47].

Começa agora a surgir a denominação de filtração adsorptiva, cuja principal aplicação é na remoção de sabor e odor. O CAG está a ser utilizado em filtros adsorventes que servem a ambos os processos de filtração de partículas e adsorção de compostos orgânicos [9].

#### 5.5 Efeito do pH na remoção de Ni (II) e Pb (II)

A análise da evolução do pH durante os ensaios de filtração em leitos de argila expandida pode constituir um precioso auxiliar na percepção do fenómeno de remoção de metais em soluções aquosas. É um dos parâmetros importantes que controlam o processo de adsorção [62].

Nos **Error! Reference source not found.** e **Error! Reference source not found.**, apresenta-se, de forma pormenorizada, a variação dos valores de pH ao longo de todos os ensaios de filtração.

A maioria das soluções utilizadas possui um valor de pH entre 4,60 a 8,08, mas logo após a primeira passagem pelo leito, a solução de saída adquire invariavelmente um

valor superior, devido à lixiviação de metais alcalinos e alcalino-terrosos dos adsorventes. Vengris *et al.* e Curkovic *et al.* [38], [59] verificaram que nos ensaios de remoção de metais pesados por zeólitos, o pH durante os ensaios aumentou de 4,5 para 8, sendo tal mudança explicada pela hidrólise dos zeólitos e pela diminuição de íons  $H^+$  que se ligam ao adsorvente.

Ainda que de forma preliminar e algo incipiente, pode dizer-se o seguinte:

**a)** Para elevadas percentagens de remoção de íões metálicos, por exemplo 99%, os valores de pH oscilam na gama de 10-13 valores, e para percentagens mais baixas os valores chegam a descer até 5;

**b)** Num mesmo ensaio, se a percentagem de remoção diminuir ao longo das passagens, é possível observar o mesmo acompanhamento nos respectivos valores de pH;

**c)** Os valores de pH mais elevados foram encontrados para AE 0-0,5 mm, mesmo para as remoções mais baixas, seguidos dos medidos para AE 0-3 mm;

**d)** Considerando os ensaios com CAG, observa-se que os respectivos valores de pH são relativamente inferiores aos das várias fracções de argila expandida, embora isso não signifique claramente um abaixamento da eficiência de remoção.

Para baixos valores de pH, os íões  $H^+$  competem com os catiões metálicos nos locais onde ocorre a captura/troca de íões. Em circunstâncias de acidez extrema, os catiões metálicos ficam completamente livres [62] e pode ocorrer dissolução dos minerais argilosos [41].

No caso estudado por Hasar [56], refere-se que para  $pH > 5,0$ , os íões de Ni (II) precipitam devido aos íões hidróxido, formando-se hidróxido de níquel. Por esta razão, as soluções após filtração/ adsorção, são acidificadas antes de serem analisadas, libertando os íões metálicos.

A diminuição na adsorção com o aumento da concentração em íões  $H^+$  (baixo pH), parece indicar que o processo de adsorção ocorre pelo menos parcialmente por troca iónica [62]. Com o leito fixo, além da troca iónica nos possíveis locais à superfície do adsorvente, ocorre fixação física nos poros do leito, que parece dominar, devido aos baixos tempos de contacto.

## **6 Adsorção de iões metálicos**

## 6.1 Remoção de Pb (II)

A Figura 6.1 resulta de uma série de ensaios (sem agitação) que permitem determinar o tempo de contacto entre a solução contaminada e o adsorvente, até se atingir o equilíbrio. Para AE 00,5 mm este foi atingido ao fim de 24 horas, para ambas as concentrações iniciais testadas. Para as outras duas granulometrias, o equilíbrio verificou-se ao fim de 48 horas de contacto.

A taxa de remoção dos metais é maior no início dos ensaios, mas com maior predominância para a menor concentração de contaminante. Este facto deve-se à superior disponibilidade de área superficial do adsorvente por um período mais alargado, e para uma menor quantidade de contaminante a ser adsorvido.[11].

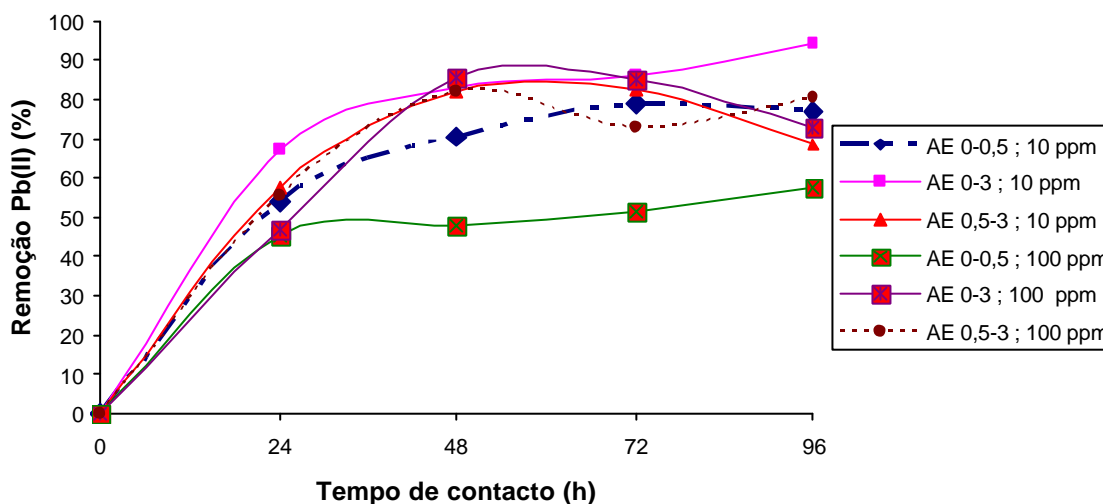


Figura 6.1 – Efeito do tempo de contacto na remoção de Pb (II), sem agitação, m=1g adsorvente/100 ml.

Conhecendo-se a variação da remoção de Pb (II) em função do tempo de contacto, para cada uma das granulometrias do adsorvente em estudo, procedeu-se ao estudo do efeito da concentração inicial na remoção de Pb (II) das soluções aquosas (Figura 6.2).

É importante referir que todos os ensaios de adsorção são preliminares e foram realizados à temperatura ambiente, não tendo sido controlada a influência da temperatura na eficiência do processo.

Não se encontra uma variação comum às três granulometrias. É de notar que para AE 0-3 e 0,5-3 mm, a remoção é mais notória à medida que a concentração inicial aumenta, até aos 100 ppm. Para concentrações iniciais superiores verifica-se uma diminuição na remoção que ultrapassa os resultados obtidos inicialmente.

O leito constituído por partículas de menor granulometria não apresenta variações de remoção tão dependentes da concentração inicial utilizada. Para concentrações iniciais mais elevadas, não se chega a verificar o decréscimo observado nos outros casos já referidos. Este facto sugere estar-se longe da saturação, para o tempo de contacto utilizado.

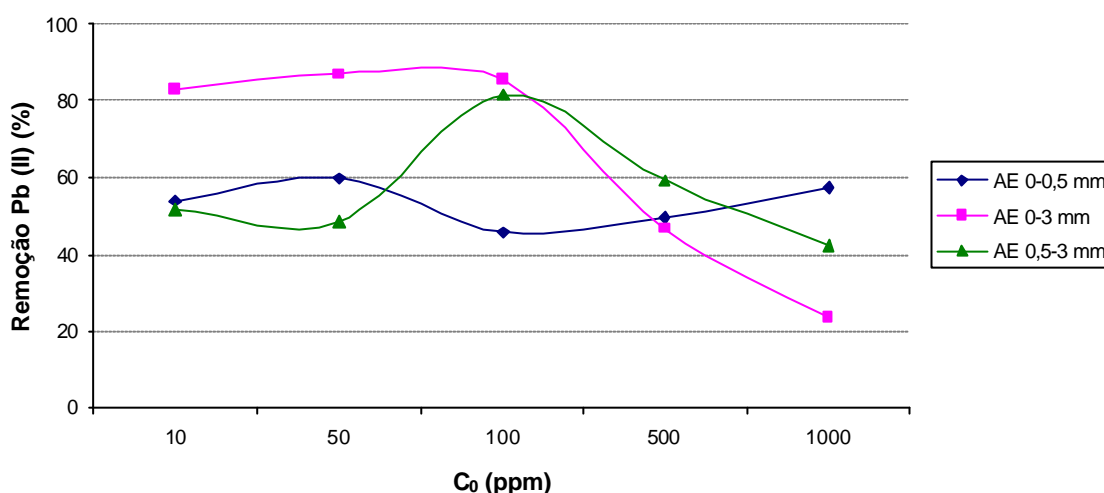


Figura 6.2 – Efeito da concentração inicial na remoção de Pb (II), sem agitação,  $m=1\text{g}$  adsorvente/100 ml,  $t_{\text{contacto}}$  (AE 0-0,5 mm)= 24h e  $t_{\text{contacto}}$  (AE 0-3 mm; AE 0,5-3 mm)= 48h.

A distribuição dos iões metálicos entre a fases líquida e sólida pode ser descrita por vários modelos matemáticos, sendo mais comuns os das isotérmicas de Langmuir e Freundlich.

Os gráficos com as isotérmicas de Freundlich e Langmuir foram obtidos usando os dados do efeito de concentração inicial (Figura 6.2) e encontram-se representados nas Figuras 6.3 e 6.4.

As isotérmicas de Freundlich resultam da representação gráfica de  $\log(Y_e)$  *versus*  $\log(C_e)$ , para as várias fracções de argila expandida. Os valores de  $P$  e  $n$  foram determinados pelo declive e ordenada na origem dessas linhas (Tabela 6.1).

A representação gráfica de  $C_e/Y_e$  *versus*  $C_e$ , corresponde às isotérmicas de Langmuir para as várias fracções de AE (Figura 6.4). Os valores de  $b$  e  $k$  foram determinados pelos



respectivos declives e ordenadas na origem das linhas encontradas, e os seus valores também se encontram na Tabela 6.1.

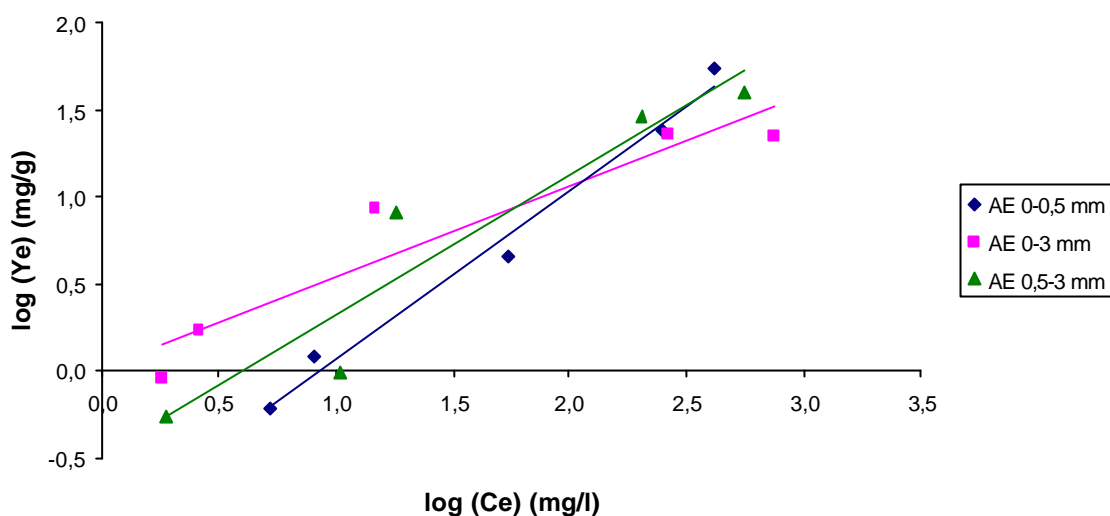


Figura 6.3 – Isotérmicas de Freundlich para a remoção de Pb (II), sem agitação,  $m=1\text{g}$  adsorvente/100 ml,  $T_{\text{amb}}$ .

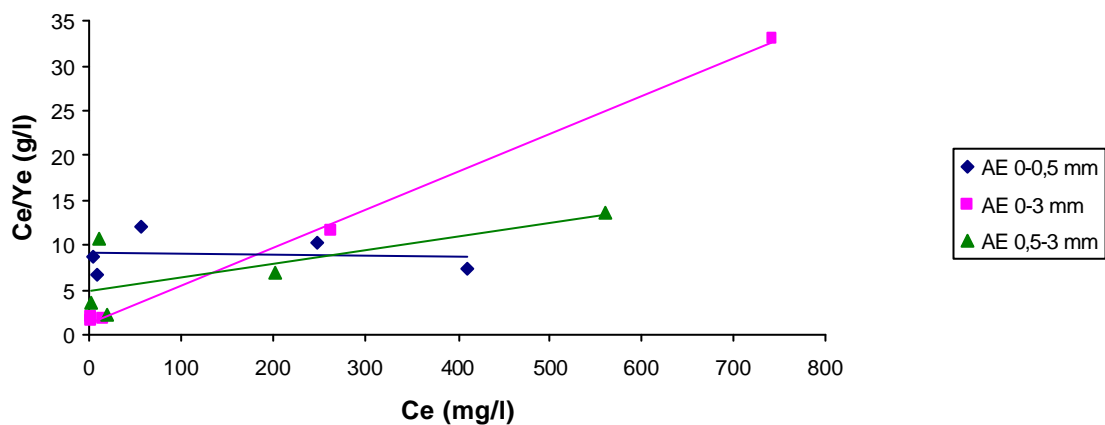


Figura 6.4 – Isotérmicas de Langmuir para a remoção de Pb (II), sem agitação,  $m=1\text{g}$  adsorvente/100 ml,  $T_{\text{amb}}$ .

Tabela 6.1 – Constantes das isotérmicas dos modelos Langmuir e Freundlich, para a remoção de Pb (II), por várias fracções granulométricas de argila expandida.

Material	Isotérmica de Langmuir				Isotérmica de Freundlich		
	Q (mg/g)	b (l/mg)	k=Qb (l/g)	r <sup>2</sup>	P (mg/g)	n	r <sup>2</sup>
AE 0-0,5 mm	-666,667	-72,399	48266,159	0,015	0,128	1,032	0,986
AE 0-3 mm	23,641	18,428	435,639	0,998	1,069	1,928	0,899
AE 0,5-3 mm	91,743	13,356	1225,296	0,543	0,192	1,102	0,876

Através do coeficiente de correlação ( $r^2$ ) apresentado na Tabela 6.1, para cada uma das fracções de AE, é possível determinar qual o modelo que tem maior aplicabilidade aos dados da Figura 6.2. Na remoção de iões Pb (II), o modelo de Langmuir adequa-se a AE 0-3 mm e o de Freundlich a AE 0-0,5 mm. Já AE 0,5-3 mm não apresenta valores de coeficientes de correlação considerados razoáveis, embora o modelo de Freundlich pareça mais adequado.

Santhosh *et al.* [39] referem que, considerando a isotérmica de Freundlich, valores do expoente n maior que 1 indicam uma elevada adsorção.

Estes resultados juntamente com os da Tabela 3.2, permitem então explicar a evolução registada na Figura 6.2. O baixo valor de superfície específica de AE 0-3 mm associado ao facto da adsorção se efectuar em monocamada, parecem explicar a razão do decréscimo tão acentuado verificado para concentrações de Pb (II) mais elevadas, mas não explica porque AE 0-3 mm apresenta os melhores resultados, para concentrações menos elevadas.

A Tabela 6.2 apresenta os resultados dos ensaios de adsorção de Pb (II), mas com agitação, e para tempos de contacto estabelecidos. Para cada granulometria, o peso de material utilizado foi igual à quantidade de adsorvente utilizada nos ensaios de filtração em leito fixo à velocidade de 4,43 m/h e solução contaminante com uma concentração inicial de  $C_0 = 10$  ppm (Tabelas 9.21 a 9.23). Deste modo, tenta-se comparar o desempenho da mesma quantidade de material com diferentes granulometrias, em diferentes formas de remoção.

Tabela 6.2 – Resultados dos ensaios de adsorção de Pb (II), sob agitação, com argila expandida.

Material	Peso material (g/100 ml)	Condições	C <sub>o</sub> (ppm)	C (ppm)	% Remoção	µgPb <sup>2+</sup> /g	µg/(g.min)
AE 0-0,5 mm	90,35	c/ agitação 1 min	11	1,24	88,7	10,802	10,802
AE 0-3 mm	70,83	c/ agitação 1 min	11	0,561	94,9	14,738	14,738
AE 0,5-3 mm	76,31	c/ agitação 1 min	11	0,918	91,7	13,212	13,212
AE 0-0,5 mm	90,35	c/ agitação 10 min	11	0,338	96,9	11,801	1,180
AE 0-3 mm	70,83	c/ agitação 10 min	11	0,249	97,7	15,179	1,518
AE 0,5-3 mm	76,31	c/ agitação 10 min	11	0,097	99,1	14,288	1,429

Eficiências semelhantes às encontradas para os ensaios de filtração em leito fixo à velocidade de 4,43 m/h são obtidas para 100 ml de solução após 1 minuto de contacto com agitação. Os resultados da adsorção ao fim de 10 minutos são melhores do que aqueles atingidos por filtração, com excepção da fracção AE 0-3 mm. Utilizando como comparação os resultados do regime de filtração mais lento, i.e. 0,44 m/h (Tabelas 9.30 a 9.32), estes continuam a superar quaisquer outros.

Nos ensaios efectuados tanto para Pb (II) como para Ni (II) (6.2), os valores medidos de pH das soluções iniciais não foram ajustados, ao contrário de estudos como o de Yu *et al.* [11]. No estudo de Yu fez-se variar o pH inicial das soluções entre 2 e 10. A remoção máxima de Pb (II) com serradura ocorre para soluções com pH inicial de 5. Para pH de 2 não se verificou adsorção. Para pH demasiado elevados, a adsorção diminui porque provavelmente ocorreu precipitação.

Também Bhattacharjee *et al.* [63] verificou que a baixos valores de pH só ocorre adsorção de iões Pb<sup>2+</sup>, mas a pH mais elevados ocorre adsorção e precipitação parcial de Pb(OH)<sub>2</sub>.

Para o estudo de adsorção de Pb (II) com argila expandida, as soluções de contaminantes iniciais apresentaram pH na gama de 5,5 a 6,8 (semelhante à gama óptima do estudo atrás referido). Após os ensaios, os valores de pH, tal como se esperava, aumentaram até um máximo de 12,2. Para o estudo de Ni (II), que se discute mais adiante, a variação do pH sofreu uma tendência semelhante.

## 6.2 Remoção de Ni (II)

A remoção de Ni (II) por adsorção revelou-se mais complexa, como se nota logo no início do estudo do efeito do tempo de contacto (Figura 6.5). O tempo de contacto ideal

parece ser dependente do tamanho médio da partícula. Nos ensaios que se seguem utilizaram-se os seguintes tempos de contacto, 60, 80 e 100 minutos para AE 0-0,5 mm, AE 0-3 mm e AE 0,5-3 mm respectivamente.

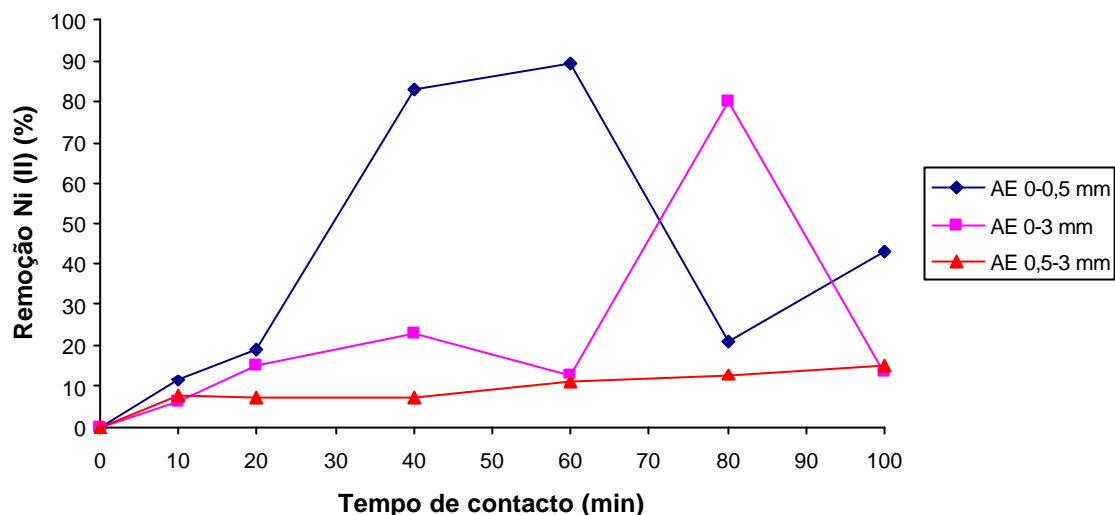


Figura 6.5 – Efeito do tempo de contacto na remoção de Ni (II), sob agitação,  $m=0,1g$  adsorvente/100 ml,  $C_0=10$  ppm,  $T_{amb}$ .

A Figura 6.6 indica o efeito da quantidade de adsorvente utilizada na remoção de Ni (II) com argila expandida. Para AE 0,5-3 mm e AE 0-0,5 mm, a quantidade de adsorvente considerada óptima para os restantes ensaios foi 1 g/100 ml e 2,5 g/100 ml, respectivamente, porque além de se considerar que para maiores quantidades de material, a remoção se mantém relativamente estável, os valores obtidos são muito próximos de 100%. No caso de AE 0-3 mm tais valores só são atingidos com 4 g/100 ml, isto é, para a última quantidade testada. Como é um valor próximo de 100%, considerar 4 g/100 ml é uma boa aproximação.

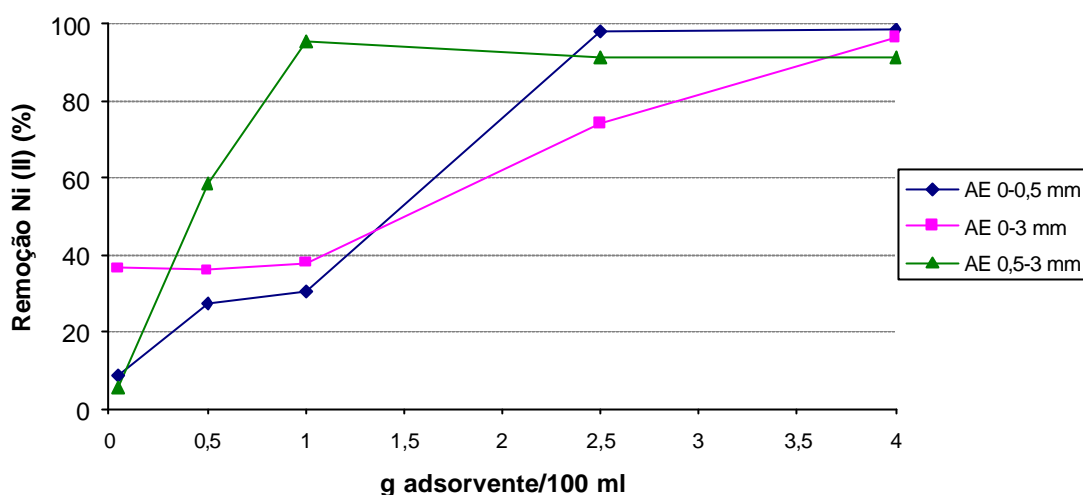


Figura 6.6 – Efeito da quantidade de adsorvente na remoção de Ni (II), sob agitação,  $C_0 = 10$  ppm,  $T_{amb}$ ,  $t_{contacto}$  (AE 0-0,5 mm) = 60 min.,  $t_{contacto}$  (AE 0-3 mm) = 80 min e  $t_{contacto}$  (AE 0,5-3 mm) = 100 min.

Na Figura 6.7 estão representados os resultados do estudo do efeito da concentração inicial de Ni (II) na adsorção pelas argilas expandidas em estudo. Testaram-se as seguintes concentrações: 10, 50, 100, 500 e 1000 ppm. Os piores resultados foram encontrados com AE 0,5-3 mm. Para AE 0-3mm e AE 0-0,5 mm observou-se um aumento inicial na % de remoção, que não prosseguiu à medida que as concentrações aumentaram. Embora AE 0-0,5 mm tenha apresentado uma remoção de 98,5% para  $C_0 = 50$  ppm, aumentando para 100 ppm, o valor encontrado é 64,4 % Como seria de esperar, o mínimo de remoção observou-se para a maior concentração inicial.

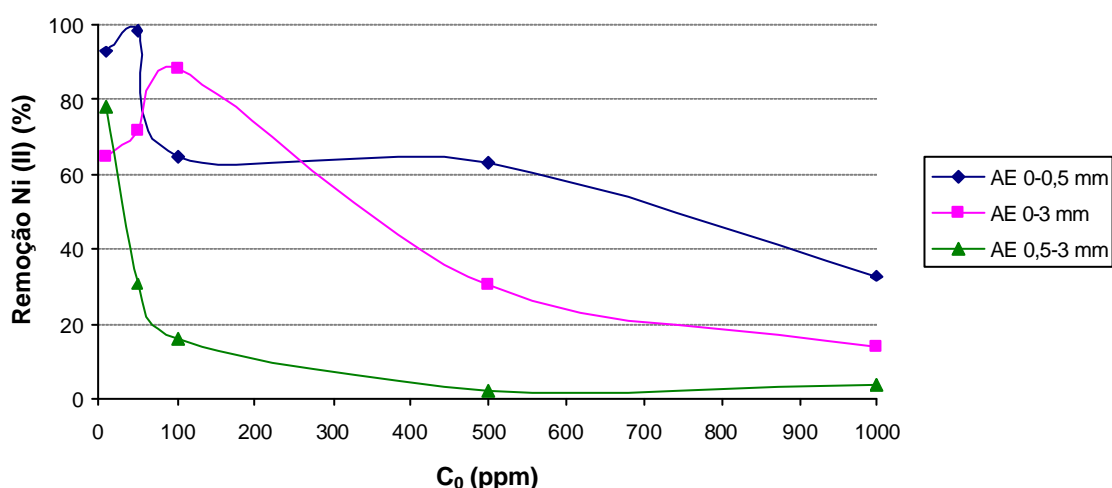


Figura 6.7 – Efeito da concentração inicial na remoção de Ni (II), sob agitação,  $t_{contacto}$  (AE 0-0,5 mm) = 60 min.,  $t_{contacto}$  (AE 0-3 mm) = 80 min e  $t_{contacto}$  (AE 0,5-3 mm) = 100 min e  $m$  (AE 0-0,5 mm) = 2,5 g/100 ml.,  $m$  (AE 0-3 mm) = 4 g/100 ml,  $m$  (AE 0,5-3 mm) = 1 g/100 ml.

Portanto, para uma quantidade fixa de adsorvente, a quantidade adsorvida aumenta com o aumento da concentração da solução, mas a percentagem de adsorção diminui. Por outras palavras, a concentração residual de iões metálicos será mais alta a uma maior concentração de metal em estudo. No caso de concentrações mais baixas, a razão entre o número inicial de moles do metal para os locais de adsorção disponíveis é inferior e, consequentemente, a adsorção torna-se independente da concentração inicial. Para concentrações mais elevadas, os locais disponíveis para a adsorção começam a escassear e, consequentemente, a remoção de metais depende da concentração inicial [22].

Tendo em conta a origem de dados, a Figura 6.7, aplicaram-se os modelos de Freundlich e Langmuir, obtendo-se as isotérmicas pela representação gráfica de  $\log(Y_e)$  versus  $\log(C_e)$  (Figura 6.8) e de  $C_e/Y_e$  versus  $C_e$  (Figura 6.9), respectivamente.

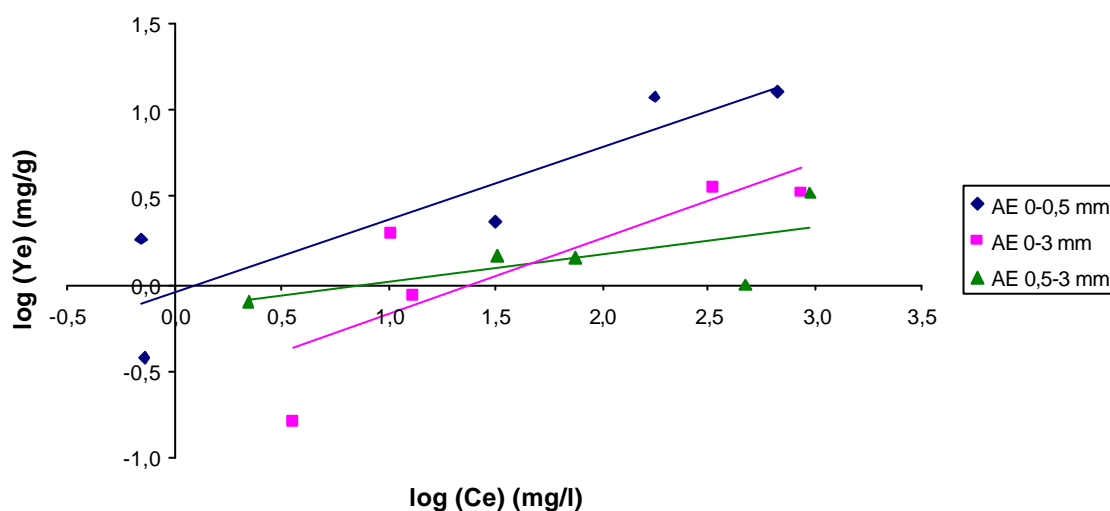


Figura 6.8 – Isotérmicas de Freundlich para a remoção de Ni (II), sob agitação,  $T_{amb}$

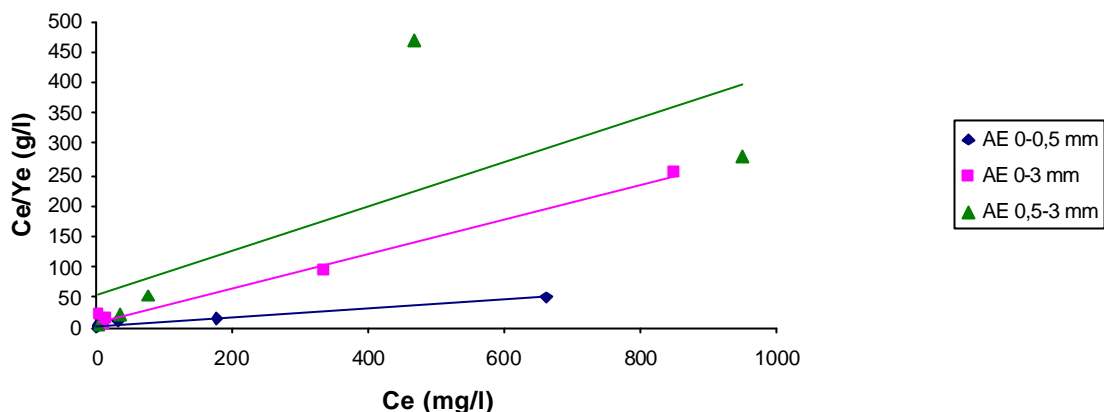


Figura 6.9 – Isotérmicas de Langmuir para a remoção de Ni (II), sob agitação,  $T_{amb}$ .

Tabela 6.3 – Constantes das isotérmicas dos modelos Langmuir e Freundlich, para a remoção de Ni (II), por várias frações granulométricas de argila expandida.

Material	Isotérmica de Langmuir				Isotérmica de Freundlich		
	Q (mg/g)	b (l/mg)	k=Qb (l/g)	$r^2$	P (mg/g)	n	$r^2$
AE 0-0,5 mm	14,065	3,517	49,466	0,953	0,894	2,379	0,799
AE 0-3 mm	3,542	0,373	1,323	0,993	0,244	2,275	0,666
AE 0,5-3 mm	2,791	0,050	0,140	0,517	0,711	6,321	0,467

A adaptabilidade dos modelos é avaliada pela análise do coeficiente de correlação ( $r^2$ ) (Tabela 6.3). Tal como se verificou na adsorção de Pb (II), parece que os dados referentes a AE 0,5-3 mm não se adaptam a nenhum dos modelos utilizados, por apresentarem valores de  $r^2$  muito baixos. O modelo de Langmuir é o que melhor se adapta a AE 0-0,5 mm e AE 0-3 mm. Por outro lado, além da análise de  $r^2$ , deve-se ainda ter em conta que o modelo de Freundlich não é adequado porque, ao contrário do que é referido por Thirunavukkarasu *et al.* [40] para que a capacidade de adsorção seja alta,  $P < 1$  e  $1/n$  não apresenta valores baixos. Uma vez que Q representa a quantidade máxima de metal adsorvido por grama de adsorvente (mg/g), é possível observar que AE 0-0,5 mm adsorve 14 mg/g enquanto AE 0-3 mm apenas 3,5 mg/g, tendo por isso um melhor desempenho na adsorção do Ni (II).

## **7 Conclusões**



Após a realização deste trabalho, destacam-se as seguintes conclusões:

A argila expandida é um material adequado à filtração dos contaminantes em estudo, porque além de ser eficiente nas remoções propriamente ditas, permite velocidades de filtração apropriadas ao método utilizado.

Quando comparado o desempenho das argilas expandidas com os materiais tipicamente usados na purificação de águas, i.e., o CAG e a areia, verifica-se o seu bom desempenho.

Na remoção da turbidez de soluções aquosas a menor fracção de argila expandida apresenta maiores eficiências que a areia, considerada o material “clássico”.

Na remoção de Ni (II), as argilas expandidas não atingem tão rapidamente a saturação, como se verifica com os leitos constituídos por CAG.

Em termos de eficiência de remoção de metais pesados, as argilas expandidas apresentam um melhor desempenho quando comparado com o do CAG, nos ensaios com Ni (II).

Para a remoção de todos os contaminantes, a AE 0-0,5 mm é o material testado com maior destaque, por apresentar as maiores eficiências de remoção. Na filtração em leito fixo, as trocas iónicas não têm oportunidade de decorrer devido ao baixo tempo de contacto entre o contaminante e o adsorvente. Dominam, portanto, fenómenos de remoção essencialmente físicos. Para menores tempos de contacto, a forma como os grânulos de material filtrante se dispõem no leito (i.e., densidade de empacotamento) assume o controlo da remoção. A adsorção à superfície poderá ter um papel mais significativo com o uso de regimes de filtração mais lentos, assegurando níveis de remoção superiores. Portanto, a remoção de metais pesados dever-se-á a um fenómeno que se pode denominar por “filtração adsorptiva”.

Em termos práticos, para um mesmo volume de material, o leito mais adequado é o que fornece maiores percentagens de remoção, se possível com menor quantidade de material.

Tal como observado em estudos análogos, a remoção de Pb (II) é mais eficiente que a de Ni (II).

Apesar de ser difícil efectuar a comparação entre adsorção e filtração, a adsorção só é inferior ao desempenho da filtração lenta, no caso do Pb (II), por este se tratar de um ensaio que decorre com um tempo de contacto mais extenso e considerando-se um ião que é reconhecido pela sua remoção mais eficaz.

Nos ensaios em fluxo descontínuo (*batch*), os parâmetros considerados decisivos para a eficiência na filtração não têm interesse (por exemplo, tamanho e forma dos grânulos filtrantes, profundidade do leito, velocidade superficial do líquido, porosidade do leito e densidade de empacotamento). Além de adsorção, nestes ensaios, graças ao elevado tempo de contacto, poderão ocorrer fenómenos de troca iónica. A adsorção não depende por isso de parâmetros que condicionam a retenção física de contaminantes em leitos filtrantes.

Portanto, as menores fracções dos rejeitados de argila expandida são adequadas à filtração em leito fixo, no caso, por exemplo, de pequenas indústrias. Além de apresentarem um desempenho igual ou melhor aos materiais clássicos, a sua valorização constitui uma mais valia em termos ambientais.

Aprofundando-se ainda, em trabalhos futuros, a viabilidade económica, a solução da geopolimerização das argilas expandidas após exaustão e o seu comportamento no tratamento de efluentes reais contaminados, poder-se-á estar próximo de uma alternativa viável à deposição em aterro.



## **8 Bibliografia**

- [1] Resolução do Conselho n.º 90/C 122/02, de 7 de Maio, publicado no Jornal Oficial das Comunidades Europeias, de 18 de Maio de 1990.
- [2] Resolução do Conselho de Ministros n.º 38/95, de 21 de Abril, publicado em Diário da República – I série, de 21 de Abril de 1995.
- [3] Decreto-Lei n.º 239/97, de 9 de Setembro, publicado em Diário da República – I série, de 9 de Setembro de 1997.
- [4] Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, publicado em Diário da República – I série, de 1 de Agosto de 1998.
- [5] Decreto-Lei n.º 243/2001 de 5 de Setembro, publicado em Diário da República – I série, de 5 de Setembro de 2001.
- [6] Portaria n.º 1030/93, de 14 de Outubro, publicado em Diário da República – I série B, de 14 de Outubro de 1993.
- [7] Lin, S.H., Lai, S.L., Leu, H.G., “Removal of heavy metals from aqueous solution by chelating resin in a multistage adsorption process”, *Journal of Hazardous Materials* B76 (2000): 139-153.
- [8] Ajmal, M., Rao, R.A.K., Ahmad, R., Ahmad, J., “Adsorption studies on *Citrus reticulata* (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni (II) from electroplating wastewater”, *Journal of Hazardous Materials* B79 (2000): 117-131.
- [9] Cohn, P.D., Cox, M., Beger, P.S., “Aspectos de la calidad del agua. Salud y estética”, *Calidad y tratamiento del agua. Manual de Sumistros de agua comunitaria*, American Water Works Association, MacGrawHill Profesional, Traduzido da 5ª edição em inglês, (2002), pp: 75-76.
- [10] Deydier, E., Guilet, R., Sharrock, P., “Beneficial use of meat and bone meal combustion residue: an efficient low cost material to remove lead from aqueous effluent”, *Journal of Hazardous Materials* B101 (2003): 56-64.
- [11] Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S.S., Dorris, K.L., “The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption- removal of lead and comparison of its adsorption with copper”, *Journal of Hazardous Materials* B84 (2001): 83-94.
- [12] Zhu, H., Smith, D.W., Zhou, H., Stanley, S.J., “Improving removal of turbidity causing materials by using polymers as a filter aid”, *Water Research* 30 (1) (1996): 103-114.
- [13] Cleasby, J.L., Logsdon, G., “Lecho granular y filtration de precapa”, *Calidad y tratamiento del agua. Manual de Sumistros de agua comunitaria*, American Water Works Association, MacGrawHill Profesional, Traduzido da 5ª edição em inglês, (2002), pp: 453-546.
- [14] Boller, M.A., Kavanaugh, M.C., “Particle characteristics and headloss increase in granular media filtration”, *Water Research* 19 (4) (1995): 1139-1149.
- [15] Smith, M.R., Collis, L., “Aggregates: sand, gravel and crushed rock aggregates for construction purposes”, *Geological Society Engineering Geology Special Publication No 9*, Edited by, M.R: Smith & L.Collis, 2<sup>nd</sup> edition, (1993), pp. 291-298.
- [16] El-Taweel, G.E., Ali, G.H., “Evaluation of roughing and slow sand filters for water treatment”, *Water, Air, and Soil Pollution* 120 (2000): 21-28.
- [17] Stephan, E.A., Chase, G.G., “A preliminary examination of zeta potential and deep bed filtration activity”, *Separation and Purification Technology* 21 (2001):219-226.
- [18] Bai, R., Tien, C., “Effect of deposition in deep-bed filtration: determination and search of rate parameters”, *Journal of Colloid and Interface Sciences* 231 (2000): 299-311.
- [19] Spruce, F., “Deep bed filtration attains new levels of performance”, Elsevier, (2004), disponível no URL: <http://www.filtsep.com>
- [20] Al-Asheh, S., Duvnjak, Z., “Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark”, *Journal of Hazardous Materials* 56 (1997): 35-51.

- [21] Ramos, R.L., Jacome, L.A.B., Barron, J.M., Rubio, L.F., Coronado, R.M.G., "Adsorption of zinc (II) from an aqueous solution onto activated carbon", *Journal of Hazardous Materials B90* (2002): 27-38.
- [22] Shukla, A., Zhang, Y-H., Dubey, P., Margrave, J.L., Shukla, S. S., "The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water", *Journal of Hazardous Materials B95* (2002): 137-152.
- [23] Katsoyiannis, I.A., Zoubolis, A.I., "Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxid-coated polymeric materials", *Water Research* 36 (2002): 5141-5155.
- [24] Xu, Y-H., Najajima, T., Ohki, A., "Adsorption and removal of arsenic (V) from drinking water by aluminium loaded Shirasu-zeolite", *Journal of Hazardous Materials B92* (2002): 275-287.
- [25] Wu, F.C., Tseng, R. L., Juang, R.S., "Pore structure and adsorption performance of the activated carbons prepared from plum kernels", *Journal of Hazardous Materials B69* (1999): 287-302.
- [26] Leechart, P., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W., "Utilisation of sawdust charcoal in textile wastewater", *Proceedings of Global Symposium on Recycling, Waste, Treatment and Clean Technology*, Edited by I. Gaballah, et al, Vol. II, (2004), pp.1247-1254.
- [27] Brown, P.A., Gill, S. A, Allen, S. J., "Review paper: Metal removal from wastewater using peat", *Water Research*. Vol. 34, No. 16, (2000): 3907-3916.
- [28] Aygun, A., Yenisoy-Karakas, S., Duman, I., "Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties", *Microporous and Mesoporous Materials* 66 (2003): 189-195.
- [29] Montes, S., Montes Atenas, G., Diaz, O., "Study of divalent heavy metal ions adsorption by using Radiata bark pine", *Proceedings of Global Symposium on Recycling, Waste, Treatment and Clean Technology*, Edited by I. Gaballah, et al, Vol. II, (2004), pp.1459-1468.
- [30] Babel, S., Kurniawan, T.A., "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review", *Journal of Hazardous Materials B97* (2003): 219-243
- [31] Kurama, H., "The synthesis of Na-P zeolite from lignite coal fly ash and  $\text{NH}_4$  ion exchange equilibrium", *Proceedings of Global Symposium on Recycling, Waste, Treatment and Clean Technology*, Edited by I. Gaballah, et al, Vol. II, (2004), pp.1319-1328.
- [32] Johnson, C.D., Johnson, D.C., Worrall, F., "Influence of processing of natural zeolite upon removal capacity", *Proceedings of Global Symposium on Recycling, Waste, Treatment and Clean Technology*, Edited by I. Gaballah, et al, Vol. II, (2004), pp.1819-1828.
- [33] Elizalde-González, M.P., Mattusch, J., Einicke, W-D., Wennrich, R., "Sorption on natural solids for arsenic removal", *Chemical Engineering Journal* 81 (2001): 187-195.
- [34] Cheng, J., Subranian, K.S., Chakrabarti, C.L., Guo, R., Ma, X., Lu, Y., Pickering, W.F., "Adsorption of low levels of lead (II) by granular activated carbon", *J. Environ. Sci. Health*, Vol. 28, No. 1, (1993): 57-71.
- [35] Hawash, S., El-Abd, H., El-Geundi, M.S., Nassar, M.M., Farah, J.Y., "Useful adsorption equilibria by means of natural clay", *Adsorpt. Sci. Technol*, Vol. 9, No. 4, (1992): 231-243.
- [36] Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C., Delacroix, A., "Removal of Cd (II) and Pb (II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*", *Journal of Hazardous Materials B105* (2003): 121-142.
- [37] Yu, L., Shukla, S. S., Dorris, K. L., Shukla, A., Margrave, J.L., "Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust", *Journal of Hazardous Materials B100* (2003): 53-63.

- [38] Vengris, T., Binkiene, R., Sveikauskaite, A., "Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent", *Applied Clay Science* 18 (2001): 183-190.
- [39] Santhosh, G., Venkatachalam, S., Niman, K., N., Sadhana, R., Alwan, S., Abarna, V., Joseph, M.A., "Adsorption of ammonium dinitramide (AND) from aqueous solutions 1. Adsorption on powdered activated charcoal", *Journal of Hazardous Materials B98* (2003): 117-126.
- [40] Thirunavukkarasu, O.S., Viraraghavan, T., Subramanian, K.S., Tanjore, S., "Organic arsenic removal from drinking water", *Urban water* 4 (2002): 415-421.
- [41] Figueiredo Gomes, C., "Argilas O que são e para que servem", Fundação Calouste Gulbenkian, (1988), pp 273, 365, 374,410
- [42] Santos, M.E., Salomão, J.R., Farias, R., Costa, E., "Argila expandida como agregado para concreto leve", Instituto Brasileiro do concreto, Reunião anual de 1986, São Paulo, 14 a 18 de Julho.
- [43] Pinto, S., Rosenbom, K., Machado, L., Correia, A.M.S., Labrincha, J.A., Ferreira, V.M., "Monitoring of exhaust gases from the production of lightweight aggregates containing industrial waste", *Proceedings of Global Symposium on Recycling, Waste, Treatment and Clean Technology*, Edited by I. Gaballah, et al, Vol. II, (2004), pp.1829-1832.
- [44] Van der Sloot, H.A., Hoede, D., Rietra, R.P.J.J., "Leaching behaviour of artificial aggregates", EU project BRST-CT98-5234, December 2001, disponível online no URL: <http://www.ecn.nl/library/reports/2001/c01014.html>
- [45] Van der Sloot, H.A., Hoede, D., Cresswell, D.J.F., Barton, J.R., "Leaching behaviour of synthetic aggregates", *Waste Management* 21 (2001): 221-228.
- [46] Ribeiro, M.J., "Processamento de filtros argilosos para purificação de água", Tese de Mestrado, Departamento Eng. Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, 1997.
- [47] Marquez, G., "Uso de arcillas en la eliminación de iones metálicos por filtración", Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 1998.
- [48] Ventura, J.M., "Optimização das condições de processamento de materiais argilosos usados na concepção de filtros para purificação de água e remoção de metais pesados", Tese de Mestrado, Departamento Eng. Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, 2002.
- [49] Lin, S-H., Juang, R-S., "Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite", *Journal of Hazardous Materials B92* (2002): 315-326.
- [50] Dabek, L., "Sorption of zinc ions from aqueous solutions on regenerated activated carbons", *Journal of Hazardous Materials B 101* (2003): 191-201.
- [51] Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J.S.J, Lorenzen, L., "The potencial use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I, Theory and applications", *Mineral Engineering*, Vol. 10, No. 7, (1997): 659-669.
- [52] Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J.S.J, Lorenzen, L., "The potencial use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II, Material and leaching characteristics", *Mineral Engineering*, Vol. 12, No. 1, (1999): 75-91.
- [53] Márquez, G., Ribeiro, M.J., Ventura, J., Labrincha, J.A., "Removal of nickel from aqueous solutions by clay-based beds", *Ceramics International* 30 (1) (2004): 111-119.
- [54] Farizoglu, B., Nuhoglu, A., Yildiz, E. and Keskinle, B., "The performance of pumice as a filter bed material under rapid filtration conditions ", *Filtration & Separation* 40 (2003): 41-47.
- [55] Bruzzoniti, M.C., Mentasti, E., Sarzanini, C., "Simultaneous determination of inorganic anions and metal ions by suppressed ion chromatography", *Analytica Chimica Acta* 382 (1999): 291-299.

- [56] Hasar H., "Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk", *Journal of Hazardous Materials B* 97 (2003): 49-57.
- [57] Boonamnuyvitaaya, V., Chaiya, C., Tanthapanichakoon, W., Jarudilokkul, S., "Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay", *Separation and Purification Technology* 35 (2004): 11-22.
- [58] Souza Santos, P., "Ciência e Tecnologia de argilas", 2ª edição, Editora Edgard Blucher Ltda., Vol. 2, São Paulo, 1989, pp 438-445.
- [59] Curkovic, L., Cerjan-Stefanovi, S., Filipan, T., "Metal ion exchange by natural and modified zeolites", *Water. Research*, Vol. 31, No. 6, (1997): 1379-1382.
- [60] Logsdon, G.S., Neden, D.G., Ferguson, A.M., LaBonde, S., "Testing direct filtration for the treatment of high-turbidity water", *Journal AWWA*, December, (1993):39-46.
- [61] Ives, K.J., "Testing of filter media", *J. Water SRT-Aqua*, Vol. 39, nº3, (1990):144-151.
- [62] Ajmal, M., Rao, R.A.K, Ahmad, R., Ahmad, J., Rao, L.A.K., "Removal and recovery of heavy metals from electroplating wastewater by using Kyanite as an adsorbent", *Journal of Hazardous Materials B* 87 (2001):127-137.
- [63] Bhattacharjee, S., Chakrabarty, S., Maity, S., Kar, S., Thakur, P., Bhattacharyya, G., "Removal of lead from contaminated water bodies using sea nodule as an adsorbent", *Water Research* 37 (2003): 3954–3966.





## **9 Anexos**

### 9.1 Anexo A– Exemplo do cálculo da esfericidade (?).

Material: AE 0,5-3 mm

$d_m$  – diâmetro médio da fracção granulométrica (mm): 1,75

$g$  – aceleração da gravidade ( $m/s^2$ ): 9,81

$\rho$  – densidade da água (a 24°C) ( $kg/m^3$ ): 997

$\mu$  – viscosidade da água (a 24°C) ( $kg/(ms)$ ):  $9,11 \times 10^{-4}$

$\rho_s$  – densidade de AE mm ( $Kg/m^3$ ): 1890

$U_q$  – velocidade de queda (mm/s):  $28,86 \times 10^{-3}$

Utilizando a equação (16):  $C_D/Re = [4.g.(\rho_s - \rho).\mu]/(3.\rho^2.U_q^3)$

$C_D/Re = [4 \times 9,81 (1890 - 997) \times 9,11 \times 10^{-4}] / [(3 \times 997^2 \times (28,86 \times 10^{-3})^3)]$

$C_D/Re = 0,445$

Conhecendo o valor do coeficiente  $C_D/Re$  obtém-se o  $Re$  através da Curva de Camp (**Error! Reference source not found.**). Neste exemplo de cálculo,  $Re \sim 8,5$

O diâmetro hidráulico pode então ser calculado através da equação (17):

$d_H = (\mu.Re)/(\rho.U_q)$

$d_H = (9,11 \times 10^{-4} \times 8,5)/(997 \times 28,86 \times 10^{-3})$

$d_H = 26,91 \times 10^{-5} m = 0,2691 mm$

Por último, a esfericidade das partículas mediante a equação (15):  $\phi = d_H/d_m$

$\phi = d_H/d_m$

$\phi = 0,2691/1,75$

$\phi = 0,1538$

## 9.2 Anexo B – Exemplo do cálculo da porosidade do leito e parâmetro S (área superficial por unidade de volume de leito).

Material: AE 0,5-3 mm

$V_f$  – volume aparente ocupado, após compactação ( $\text{cm}^3$ ): 230

M – massa do meio filtrante (g): 129,81

$\rho_s$  – densidade de AE 0,5-3 mm ( $\text{kg/m}^3$ ): 1,890

$e$  – esfericidade das partículas de AE 0,5-3 mm: 0,1538

$d_H$  – diâmetro hidráulico das partículas de AE 0,5-3 mm (mm): 0,2691

Mediante a seguinte equação (18), é possível calcular a porosidade do leito:

$$e = 1 - [M / (\rho_s \cdot V_f)]$$

$$e = 1 - [129,81 / (1,890 \times 230)]$$

$$e = 0,701$$

E mediante o conhecimento de e, é possível utilizar a equação (19) para calcular o parâmetro S:

$$S = 6(1 - e) / (e \cdot d_H)$$

$$S = 6(1 - 0,701) / (0,1538 \times 0,2691)$$

$$S = 43,293 \text{ mm}^{-1}$$

### 9.3 Anexo C – Filtração Ni (II)

Tabela 9.1 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=9,7$  ppm), num leito de AE 0,5-3 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{\text{méd}}= 20,7$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu\text{gNi}^{2+}/\text{g}$	pH
-	9,7	-	-	-	8,46
1	9,7	1,41	85,49	10,41055	9,56
2	9,7	1,26	87,02	10,59724	9,56
3	9,7	1,41	85,47	10,40802	9,66
4	9,7	1,43	85,24	10,38027	9,56
5	9,7	1,20	87,64	10,67166	9,36
6	9,7	1,25	87,12	10,60859	9,27
7	9,7	1,34	86,16	10,49254	9,44
8	9,7	1,30	86,58	10,54300	9,43
9	9,7	1,25	87,09	10,60481	9,37
10	9,7	1,20	87,66	10,67418	9,24
Total acumulado=				105,39086	

Tabela 9.2 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=10,21$  ppm), num leito de AE 0-3 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{\text{méd}}= 23,3$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu\text{gNi}^{2+}/\text{g}$	pH
-	10,21	-	-	-	6,00
1	10,21	1,89	81,48	11,63009	10,51
2	10,21	2,51	75,39	10,76052	10,43
3	10,21	3,01	70,57	10,07270	11,20
4	10,21	2,69	73,70	10,52006	10,92
5	10,21	2,97	70,93	10,12442	10,91
6	10,21	2,64	74,11	10,57878	10,75
7	10,21	2,39	76,59	10,93248	10,63
8	10,21	2,23	78,20	11,16175	10,79
9	10,21	1,79	82,43	11,76569	10,95
10	10,21	0,59	94,23	13,45058	10,73
Total acumulado=				110,99706	

Tabela 9.3 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=9,57$  e  $10,63$  ppm), num leito de AE 00,5 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{\text{méd}}=21,2$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu\text{gNi}^{2+}/\text{g}$	pH
-	10,63	-	-	-	6,24
-	9,57	-	-	-	7,31
1	10,63	0,91	91,40	10,86934	11,73
2	10,63	0,31	97,06	11,54201	11,70
3	10,63	0,02	99,86	11,87448	11,80
4	9,57	1,31	86,31	10,35996	11,80
5	9,57	1,75	81,71	9,80810	11,80
6	9,57	1,86	80,56	9,67014	11,80
7	9,57	<0,01	>99,90	11,99047	11,84
8	9,57	<0,01	>99,90	11,99047	11,81
9	9,57	2,03	78,79	9,45692	11,84
Total acumulado=				97,56188	

Tabela 9.4 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=98,95$  ppm), num leito de AE 0,5-3 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{\text{méd}}=19,2$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu\text{gNi}^{2+}/\text{g}$	pH
-	98,95	-	-	-	6,40
1	98,95	45,73	53,78	67,92610	7,64
2	98,95	23,82	75,92	95,88705	7,98
3	98,95	41,89	57,67	72,82961	8,07
4	98,95	3,62	96,35	121,67919	9,21
5	98,95	36,72	62,89	79,42897	8,34
6	98,95	53,25	46,19	58,32942	8,21
7	98,95	51,13	48,33	61,03752	8,24
8	98,95	57,61	41,78	52,76860	8,25
9	98,95	44,86	54,67	69,04352	8,30
10	98,95	51,43	48,03	60,65629	8,24
Total acumulado=				739,58628	

Tabela 9.5 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=99,41$  ppm), num leito de AE 0-3 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{\text{méd}}= 21,3$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu\text{gNi}^{2+}/\text{g}$	pH
-	99,41	-	-	-	6,10
1	99,41	25,33	74,52	132,00285	8,43
2	99,41	49,35	50,36	89,20171	7,98
3	99,41	47,51	52,21	92,48040	8,08
4	99,41	52,70	46,99	83,23236	7,98
5	99,41	48,20	51,51	91,25089	8,07
6	99,41	59,67	39,98	70,81254	8,06
7	99,41	64,61	35,01	62,00998	8,08
8	99,41	65,40	34,21	60,60228	8,01
9	99,41	68,83	30,76	54,49038	8,01
10	99,41	63,49	36,13	64,00570	8,00
Total acumulado=				800,08909	

Tabela 9.6 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0= 91,9$  e 100,9 ppm), num leito de AE 0-0,5 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{\text{méd}}= 21,1$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu\text{gNi}^{2+}/\text{g}$	pH
-	100,9	-	-	-	4,80
-	91,9	-	-	-	6,25
1	100,9	0,02	99,98	112,43547	11,51
2	100,9	0,02	99,98	112,43970	11,60
3	100,9	0,02	99,98	112,43959	11,61
4	91,9	5,77	93,72	103,85868	11,45
5	91,9	2,88	96,87	107,34354	11,60
6	91,9	17,8	80,63	89,35247	11,63
7	91,9	9,17	90,02	99,75883	11,60
8	91,9	17,5	80,96	89,71422	11,61
9	91,9	15,6	83,03	92,00531	11,61
10	91,9	16,5	82,05	90,92005	11,54
Total acumulado=				1010,26785	

Tabela 9.7 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=1035$  ppm), num leito de AE 0,5-3 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{\text{méd}}= 22,9$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu\text{gNi}^{2+}/\text{g}$	pH
-	1035	-	-	-	5,84
1	1035	635	38,65	501,94504	7,32
2	1035	908	12,27	159,36755	7,15
3	1035	988	4,54	58,97854	7,14
4	1035	982	5,12	66,50772	7,15
5	1035	957	7,54	97,87928	7,12
6	1035	936	9,57	124,23140	7,12
7	1035	990	4,35	56,46882	7,12
8	1035	996	3,77	48,93964	7,13
9	1035	1023	1,16	15,05835	7,13
10	1035	934	9,76	126,74112	7,10
Total acumulado=				1256,11746	

Tabela 9.8 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=948,45$  ppm), num leito de AE 0-3 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{\text{méd}}= 20,6$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu\text{gNi}^{2+}/\text{g}$	pH
-	948,15	-	-	-	5,25
1	948,15	844,73	10,91	151,62733	7,32
2	948,15	873,50	7,87	109,44876	7,37
3	948,15	900,59	5,02	69,73318	7,42
4	948,15	902,06	4,86	67,57807	7,38
5	948,15	921,90	2,77	38,48409	7,35
6	948,15	907,94	4,24	58,95763	7,39
7	948,15	912,56	3,75	52,18443	7,44
8	948,15	882,32	6,94	96,51811	7,44
9	948,15	913,71	3,63	50,49113	7,30
10	948,15	905,73	4,47	62,19029	7,36
Total acumulado=				757,21302	



Tabela 9.9 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=960$  ppm), num leito de AE 0-0,5 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{\text{méd}}= 20,7$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu\text{gNi}^{2+}/\text{g}$	pH
-	960	-	-	-	5,24
1	960	214	77,71	825,58654	11,04
2	960	56,9	94,07	999,44666	10,36
3	960	270	71,88	763,61222	9,40
4	960	170	82,29	874,28066	7,75
5	960	37,4	96,10	1021,02700	8,60
Total acumulado=				4483,95308	

Tabela 9.10 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=9,56$  ppm), num leito de AE 0,5-3 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{\text{méd}}= 19,6$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu\text{gNi}^{2+}/\text{g}$	pH
-	9,56	-	-	-	6,08
1	9,56	0,068	99,29	13,04204	9,56
2	9,56	0,078	99,18	13,02830	9,85
3	9,56	0,189	98,02	12,87579	10,54
4	9,56	0,146	98,47	12,93487	10,19
5	9,56	0,194	97,97	12,86892	10,25
6	9,56	0,175	98,17	12,89503	10,2
7	9,56	0,152	98,41	12,92663	9,97
8	9,56	0,185	98,06	12,88129	10,71
9	9,56	0,137	98,57	12,94724	10,57
10	9,56	0,2	97,91	12,86068	10,26
Total acumulado=				129,26079	

Tabela 9.11 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=10,6$  ppm), num leito de AE 0-3 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{\text{méd}}= 19,9$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu\text{gNi}^{2+}/\text{g}$	pH
-	10,6	-	-	-	6,25
1	10,6	< 0.01	>99,90	16,17288	12,12
2	10,6	0,03	99,72	16,14233	12,09
3	10,6	0,036	99,66	16,13317	11,94
4	10,6	0,184	98,26	15,90715	11,67
5	10,6	0,069	99,35	16,08277	11,68
6	10,6	0,027	99,75	16,14692	11,29
7	10,6	0,01	99,91	16,17288	11,47
8	10,6	< 0.01	>99,90	16,17288	11,40
9	10,6	0,048	99,55	16,11484	11,50
10	10,6	0,067	99,37	16,08583	11,38
Total acumulado=				161,13164	

Tabela 9.12 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=10,5$  ppm), num leito de AE 0-0,5 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{\text{méd}}= 21,9$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu\text{gNi}^{2+}/\text{g}$	pH
-	10,5	10,5	-	-	8,08
1	10,5	< 0.01	>99,90	12,02154	12,66
2	10,5	0,087	99,17	11,93330	12,68
3	10,5	0,061	99,42	11,96310	12,52
4	10,5	0,166	98,42	11,84277	12,49
5	10,5	0,492	95,31	11,46917	12,52
6	10,5	0,215	97,95	11,78661	12,45
7	10,5	0,133	98,73	11,88059	12,39
8	10,5	0,088	99,16	11,93216	12,28
9	10,5	< 0.01	>99,90	12,02154	12,21
10	10,5	0,161	98,47	11,84850	12,39
Total acumulado=				118,69929	

Tabela 9.13 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=96,1$  ppm), num leito de AE 0,5-3 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{\text{méd}}= 19,5$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu\text{gNi}^{2+}/\text{g}$	pH
-	96,1	-	-	-	6,08
1	96,1	12,1	87,4	115,78222	8,28
2	96,1	24,5	74,5	98,69056	8,23
3	96,1	25,6	73,4	97,17436	8,24
4	96,1	54,9	42,9	56,78842	7,97
5	96,1	47	51,1	67,67746	8,19
6	96,1	52	45,9	60,78567	8,17
7	96,1	60,6	36,9	48,93177	8,16
8	96,1	63,4	34,0	45,07236	8,09
9	96,1	58,4	39,2	51,96416	8,1
10	96,1	62,7	34,8	46,03722	8,07
Total acumulado=				688,90420	

Tabela 9.14 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=93,5$  ppm), num leito de AE 0-3 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{\text{méd}}= 21,1$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu\text{gNi}^{2+}/\text{g}$	pH
-	93,5	-	-	-	5,58
1	93,5	2,45	97,38	142,77642	12,24
2	93,5	1,14	98,78	141,05070	12,15
3	93,5	0,544	99,42	141,96090	12,08
4	93,5	0,352	99,62	142,25412	12,01
5	93,5	0,504	99,46	142,02199	11,97
6	93,5	2,99	96,80	138,22541	11,72
7	93,5	0,725	99,22	141,68448	11,82
8	93,5	0,681	99,27	142,77642	11,78
9	93,5	0,835	99,11	141,51649	11,75
10	93,5	2,92	96,88	138,33232	11,49
Total acumulado=				1412,59927	

Tabela 9.15 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=98,6$  ppm), num leito de AE 0-0,5 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{\text{méd}}= 21,4$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu\text{gNi}^{2+}/\text{g}$	pH
-	98,6	-	-	-	5,58
1	98,6	10,8	89,05	100,58426	12,68
2	98,6	1,68	98,30	111,03219	12,72
3	98,6	< 0.01	>99,99	112,94535	12,71
4	98,6	0,047	99,95	112,90297	12,40
5	98,6	< 0.01	>99,99	112,94535	12,58
6	98,6	0,468	99,53	112,42067	12,28
7	98,6	1,92	98,05	110,75725	12,46
8	98,6	0,989	99,00	111,82381	12,42
10	98,6	0,653	99,34	224,41746	12,52
Total acumulado=				1109,82930	

Tabela 9.16 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=1008$  ppm), num leito de AE 0,5-3 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{\text{méd}}= 21,4$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu\text{gNi}^{2+}/\text{g}$	pH
-	1008	-	-	-	5,73
1	1008	674	33,13	479,88506	7,64
2	1008	629	37,60	544,54023	7,62
3	1008	792	21,43	310,34483	7,55
4	1008	854	15,28	221,26437	7,53
5	1008	852	15,48	224,13793	7,53
6	1008	833	17,36	251,43678	7,54
7	1008	827	17,96	260,05747	7,52
8	1008	853	15,38	222,70115	7,53
9	1008	845	16,17	234,19540	7,51
10	1008	879	12,80	185,34483	7,46
Total acumulado=				2933,90805	

Tabela 9.17 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=944$  ppm), num leito de AE 0-3 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{\text{méd}}= 20,0$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu\text{gNi}^{2+}/\text{g}$	pH
-	944	-	-	-	6,29
1	944	332	64,83	802,93886	7,79
2	944	446	52,75	653,37182	7,72
3	944	556	41,10	509,05274	7,78
4	944	683	27,65	342,42981	7,7
5	944	714	24,36	301,75807	7,7
6	944	369	60,91	754,39517	7,88
7	944	426	54,87	714,87717	7,46
8	944	691	26,80	349,15816	7,46
9	944	690	26,91	350,53823	7,47
10	944	642	31,99	416,78167	7,47
Total acumulado=				5195,30170	

Tabela 9.18 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0= 963$  ppm), num leito de AE 0-0,5 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{\text{méd}}= 22,2$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu\text{gNi}^{2+}/\text{g}$	pH
-	963	-	-	-	6,25
1	963	0,774	99,92	1118,73736	12,43
2	963	76,6	92,05	1030,57784	11,99
3	963	200	79,23	887,10615	12,01
4	963	199	79,34	888,26881	12,01
5	963	279	71,03	795,25637	11,83
6	963	225	76,64	858,03976	12,24
7	963	235	75,60	846,41321	12,18
8	963	251	73,94	827,81072	12,01
9	963	348	63,86	715,03314	11,59
10	963	345	64,17	718,52110	11,68
Total acumulado=				8685,76445	

Tabela 9.19 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=1049$  ppm), num leito de CAG 0,075-0,5 mm, à velocidade de filtração  $<0,44$  m/h e  $T_{\text{méd}}=22,2$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu\text{gNi}^{2+}/\text{g}$	pH
-	1049	-	-	-	6,38
1	1049	2,96	99,72	1778,37470	8,20
2	1049	165	84,27	1502,89017	7,76
3	1049	457	56,43	1006,46039	7,27
4	1049	697	33,56	598,43591	6,98
5	1049	882	15,92	283,91704	6,88
6	1049	845	19,45	346,82081	6,90
7	1049	941	10,30	183,61102	6,87
8	1049	977	6,86	122,40734	6,87
9	1049	984	6,20	110,50663	6,88
Total acumulado=				5933,42401	

Tabela 9.20 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=1020$  ppm), num leito de CAG 0,5-1 mm, à velocidade de filtração  $<0,44$  m/h e  $T_{\text{méd}}=23,7$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu\text{gNi}^{2+}/\text{g}$	pH
-	1020	-	-	-	6,44
1	1020	67,7	93,36	1635,41130	7,50
2	1020	289	93,36	1635,41130	7,08
3	1020	595	71,67	1255,36665	6,78
4	1020	713	41,67	729,86433	6,61
5	1020	847	30,10	527,21965	6,61
6	1020	859	16,96	297,09772	6,55
7	1020	820	15,78	276,48978	6,58
8	1020	869	19,61	343,46557	6,60
9	1020	898	14,80	259,31650	6,60
10	1020	926	11,96	209,51400	6,60
Total acumulado=				7169,15679	

## 9.4 Anexo D – Filtração Pb (II)

Tabela 9.21 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=10,6$  ppm), num leito de AE 0,5-3 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{méd}= 21,7$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu gPb^{2+}/g$	pH
-	10,6	-	-	-	5,62
1	10,6	0,412	96,11	13,35081	10,14
2	10,6	0,128	98,79	13,72297	9,97
3	10,6	0,349	96,71	13,43336	10,03
4	10,6	0,358	96,62	13,42157	9,97
5	10,6	0,350	96,70	13,43205	9,87
6	10,6	0,361	96,59	13,41764	9,94
7	10,6	0,498	95,30	13,23811	9,91
8	10,6	0,442	95,83	13,31149	9,90
9	10,6	0,395	96,27	13,37308	10,04
10	10,6	0,364	96,57	13,41371	10,02
Total acumulado=				134,11479	

Tabela 9.22 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=9,84$  ppm), num leito de AE 0-3 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{méd}= 19,9$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu gPb^{2+}/g$	pH
-	9,84		-	-	4,97
1	9,84	0,127	98,71	13,71890	10,38
2	9,84	0,736	92,53	12,85952	10,25
3	9,84	0,588	94,02	13,06734	10,75
4	9,84	0,773	92,15	12,80700	11,07
5	9,84	0,656	93,34	12,97205	10,84
6	9,84	0,934	90,51	12,57885	10,57
7	9,84	0,610	93,81	13,03713	10,55
8	9,84	0,477	95,15	13,22406	10,50
9	9,84	< 0,025	>99,75	13,86277	10,45
10	9,84	0,637	93,52	12,99816	10,46
Total acumulado=				131,12579	

Tabela 9.23 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=10,5$  ppm), num leito de AE 0-0,5 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{méd}=21,8$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu gPb^{2+}/g$	pH
-	10,5	-	-	-	5,58
1	10,5	0,472	95,50	11,09906	11,39
2	10,5	0,094	99,10	11,51743	11,57
3	10,5	0,314	97,01	11,27393	11,69
4	10,5	0,480	95,43	11,09020	11,60
5	10,5	0,017	99,84	11,60266	11,69
6	10,5	0,501	95,23	11,06696	11,87
7	10,5	0,013	99,88	11,60708	11,65
Total acumulado=				79,25733	

Tabela 9.24 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=112$  ppm), num leito de AE 0,5-3 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{méd}=20,3$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu gPb^{2+}/g$	pH
-	112		-	-	4,78
1	112	7,99	92,87	137,18016	9,20
2	112	5,75	94,87	140,13453	8,49
3	112	6,41	94,28	139,26405	7,68
4	112	5,59	95,01	140,34556	8,21
5	112	4,99	95,54	141,13690	7,87
6	112	4,61	95,88	141,63809	8,27
7	112	4,54	95,95	141,73041	7,72
8	112	4,15	96,29	142,24479	7,34
9	112	3,83	96,58	142,66684	8,06
10	112	3,98	96,45	142,46901	7,64
Total acumulado=				1408,81034	



Tabela 9.25 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=102$  ppm), num leito de AE 0-3 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{méd}=18,8$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu gPb^{2+}/g$	pH
-	102	-	-	-	5,29
1	102	19,5	80,88	121,02098	11,58
2	102	19,5	80,88	121,02098	11,25
3	102	20,8	79,61	119,11398	11,39
4	102	26,8	73,73	110,31245	11,49
5	102	22,6	77,84	116,47352	11,42
6	102	23,9	76,57	114,56652	11,40
7	102	23,5	76,96	115,15329	11,40
8	102	24,3	76,18	113,97976	11,25
9	102	25,2	75,29	112,65953	11,32
10	102	24,9	75,59	113,09960	11,24
Total acumulado=				1157,40062	

Tabela 9.26 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=108$  ppm), num leito de AE 0-0,5mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{méd}=22,1$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu gPb^{2+}/g$	pH
-	108	-	-	-	5,62
1	108	0,390	99,64	113,45282	11,67
2	108	0,455	99,58	113,38429	11,69
3	108	0,134	99,88	113,72272	11,69
4	108	0,724	99,33	113,10069	11,64
5	108	0,361	99,67	113,48339	11,82
6	108	0,406	99,62	113,43595	11,80
7	108	0,321	99,70	113,52557	11,82
8	108	0,819	99,24	113,00053	11,70
9	108	0,719	99,33	113,10596	11,67
10	108	0,829	99,23	112,98998	11,60
Total acumulado=				1133,20190	

Tabela 9.27 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=1078,48$  ppm), num leito de AE 0,5-3 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{méd}=21,9$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu gPb^{2+}/g$	pH
-	1078,48	-	-	-	4,62
1	1078,48	608,400	43,59	613,36117	5,14
2	1078,48	695,656	35,50	499,50939	5,13
3	1078,48	638,872	40,76	573,60125	5,18
4	1078,48	629,304	41,65	586,08559	5,18
5	1078,48	620,464	42,47	597,62004	5,22
6	1078,48	599,248	44,44	625,30271	5,25
7	1078,48	684,112	36,57	514,57203	5,31
8	1078,48	567,112	47,42	667,23382	5,46
9	1078,48	640,224	40,64	571,83716	5,32
10	1078,48	669,968	37,88	533,02714	5,32
Total acumulado=				5782,15031	

Tabela 9.28 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=987,38$  ppm), num leito de AE 03 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{méd}=19,1$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu gPb^{2+}/g$	pH
-	987,38	-	-	-	4,71
1	987,38	524,576	46,87	644,56825	6,80
2	987,38	543,400	44,97	618,35097	6,45
3	987,38	541,216	45,19	621,39276	6,25
4	987,38	513,344	48,01	660,21170	6,16
5	987,38	479,960	51,39	706,70752	5,96
6	987,38	479,232	51,46	707,72145	6,16
7	987,38	561,704	43,11	592,85794	6,66
8	987,38	562,952	42,99	591,11978	6,39
9	987,38	570,856	42,18	580,11142	6,38
10	987,38	573,664	41,90	576,20056	6,34
Total acumulado=				6299,24234	

Tabela 9.29 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=1037$  ppm), num leito de AE 0-0,5 mm, à velocidade de filtração de 4,43 m/h e  $T_{méd}=22,1$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu gPb^{2+}/g$	pH
-	1037	-	-	-	4,85
1	1037	2,130	99,79	1084,31475	11,71
2	1037	128	87,66	952,43085	11,67
3	1037	196	81,10	881,18189	11,64
4	1037	223	78,50	852,89187	11,69
5	1037	270	73,96	803,64627	11,85
6	1037	292	71,84	780,59514	11,76
7	1037	330	68,18	740,77955	11,73
8	1037	338	67,41	732,39732	11,71
9	1037	376	63,74	692,58173	11,76
10	1037	423	59,21	643,33613	11,80
Total acumulado=				8164,15549	

Tabela 9.30 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=11,4$  ppm), num leito de AE 0,5-3 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{méd}=18,9$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu gPb^{2+}/g$	pH
-	11,4	-	-	-	5,61
1	11,4	<0.025	>99,75	15,84041	9,82
2	11,4	<0.025	>99,75	15,84041	10,42
3	11,4	0,011	99,90	15,85991	10,44
4	11,4	0,003	99,97	15,87105	10,32
5	11,4	0,001	99,99	15,87383	10,27
6	11,4	0,003	99,97	15,87105	10,32
7	11,4	0,003	99,97	15,87105	10,18
8	11,4	0,002	99,98	15,87244	10,19
9	11,4	0,004	99,96	15,86966	10,09
10	11,4	0,003	99,97	15,87105	10,10
Total acumulado=				158,64086	

Tabela 9.31 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=11,6$  ppm), num leito de AE 0-3 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{méd}=21,0$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu gPb^{2+}/g$	pH
-	11,6	-	-	-	5,70
1	11,6	0,007	99,94	18,96450	10,78
2	11,6	0,060	99,48	18,87780	10,60
3	11,6	0,028	99,76	18,93015	10,62
4	11,6	0,041	99,65	18,90888	10,26
5	11,6	0,046	99,60	18,90070	10,42
6	11,6	0,024	99,79	18,93669	10,41
7	11,6	0,033	99,72	18,92197	10,30
8	11,6	0,021	99,82	18,94160	9,59
9	11,6	0,038	99,67	18,91379	9,98
10	11,6	0,020	99,83	18,94324	9,92
Total acumulado=				189,23933	

Tabela 9.32 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=11$  ppm), num leito de AE 0-0,5 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{méd}=19,3$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu gPb^{2+}/g$	pH
-	11	-	-	-	5,78
1	11	0,058	99,47	12,07726	12,23
2	11	0,035	99,68	12,10265	12,28
3	11	0,040	99,64	12,09713	12,32
4	11	0,043	99,61	12,09382	12,02
5	11	0,031	99,72	12,10706	12,26
6	11	0,028	99,75	12,11038	12,06
7	11	<0.025	>99,8	12,11369	12,01
8	11	0,067	99,39	12,06733	12,40
9	11	<0.025	>99,8	12,11369	12,38
10	11	0,042	99,62	12,09492	12,47
Total acumulado=				120,97792	

Tabela 9.33 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=100$  ppm), num leito de AE 0,5-3 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{méd}= 21,5$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu gPb^{2+}/g$	pH
-	100	-	-	-	5,04
1	100	3,650	96,35	135,39910	9,76
2	100	0,450	99,55	139,89601	10,12
3	100	0,122	99,88	140,35694	9,97
4	100	0,592	99,41	139,69646	10,14
5	100	0,120	99,88	140,35975	9,99
6	100	0,899	99,10	139,26504	8,90
7	100	0,803	99,20	139,39994	9,85
8	100	0,656	99,34	139,60652	9,85
9	100	0,387	99,61	139,98454	9,94
10	100	0,632	99,37	139,64025	9,98
Total acumulado=				1393,60455	

Tabela 9.34 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=108$  ppm), num leito de AE 0-3 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{méd}=21,7$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu gPb^{2+}/g$	pH
-	108	108	-	-	5,49
1	108	0,043	99,96	156,05204	11,48
2	108	0,06	99,94	156,02833	11,82
3	108	0,046	99,96	156,04857	11,70
4	108	0,033	99,97	156,06722	11,43
5	108	<0.025	>99,98	156,07835	11,38
6	108	<0.025	>99,98	156,07835	11,36
7	108	<0.025	>99,98	156,07835	11,18
8	108	<0.025	>99,98	156,07835	11,41
9	108	<0.025	>99,98	156,07835	11,18
10	108	<0.025	>99,98	156,07835	11,25
Total acumulado=				1560,66623	

Tabela 9.35 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=112$  ppm), num leito de AE 0-0,5 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{méd}=19,1$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu gPb^{2+}/g$	pH
-	112	-	-	-	6,15
1	112	0,191	99,83	123,61415	12,60
2	112	0,041	99,96	123,77999	12,58
3	112	0,058	99,95	123,76119	12,67
4	112	0,046	99,96	123,77446	12,32
5	112	0,045	99,96	123,77557	12,70
6	112	0,037	99,97	123,78441	12,64
7	112	0,032	99,97	123,78994	12,58
8	112	0,034	99,97	123,78773	12,49
9	112	0,031	99,97	123,79104	12,62
10	112	0,048	99,96	123,77225	12,52
Total acumulado=				1237,63074	

Tabela 9.36 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=943$  ppm), num leito de AE 0,5-3 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{méd}=21,7$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu gPb^{2+}/g$	pH
-	943	-	-	-	4,93
1	943	2,460	99,74	1311,22264	10,64
2	943	17,200	98,18	1290,67336	10,77
3	943	97,400	89,67	1178,86519	6,99
4	943	105,000	88,87	1168,26990	6,62
5	943	252,000	73,28	963,33473	6,92
6	943	422,000	55,25	726,33487	6,69
7	943	435,000	53,87	708,21135	7,10
8	943	475,000	49,63	652,44668	6,95
9	943	596,000	36,80	483,75854	6,91
10	943	618,000	34,46	453,08797	6,83
Total acumulado=				8936,20521	

Tabela 9.37 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=1020$  ppm), num leito de AE 0-3 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{méd}=22,2$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu gPb^{2+}/g$	pH
-	1020	1020	-	-	5,26
1	1020	4,350	99,57	1505,33570	12,07
2	1020	2,840	99,72	1507,57374	12,19
3	1020	38,800	96,20	1454,27597	11,97
4	1020	14,100	98,62	1490,88484	11,88
5	1020	20,300	98,01	1481,69557	12,06
6	-	-	-	-	-
7	1020	17,200	98,31	2972,58041	11,62
8	1020	15,700	98,46	1488,51341	11,73
9	1020	20,800	97,96	1480,95450	11,53
10	1020	73,300	92,81	1403,14214	11,16
Total acumulado=				14784,95628	

Tabela 9.38 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=983$  ppm), num leito de AE 0-0,5 mm, à velocidade de filtração de 0,44 m/h e  $T_{méd}=21,8$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu gPb^{2+}/g$	pH
-	983	-	-	-	5,22
1	983	1,31	99,87	1120,01141	12,07
2	983	11,4	98,84	1108,49971	12,11
3	983	77,3	92,14	1033,31432	12,15
4	983	53,7	94,54	1060,23959	12,42
5	983	121	87,69	983,45693	12,38
6	983	175	82,20	921,84826	12,48
7	983	213	78,33	878,49401	12,45
8	983	171	82,60	926,41187	12,47
9	983	147	85,05	953,79350	12,47
10	983	144	85,35	957,21620	12,46
Total acumulado=				9943,28580	

Tabela 9.39 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=1010$  ppm), num leito de CAG 0,075-0,5 mm, à velocidade de filtração de 2,95 m/h e  $T_{méd}=22,3$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu gPb^{2+}/g$	pH
-	1010	-	-	-	4,93
1	1010	2,49	99,75	1732,60533	7,79
2	1010	1,72	99,83	1733,92949	7,60
3	1010	4,11	99,59	1729,81943	7,11
4	1010	21,2	97,90	1700,42992	6,68
5	1010	32,9	96,74	1680,30954	6,36
6	1010	42,8	95,76	1663,28461	5,79
7	1010	79,9	92,09	1599,48409	5,67
8	1010	126	87,52	1520,20636	5,55
9	1010	132	86,93	1509,88822	5,43
10	1010	205	79,70	1384,35082	4,95
Total acumulado=				16254,30782	

Tabela 9.40 – Resultados da filtração de 100 ml de uma solução de  $Pb^{2+}$  (com a concentração inicial  $C_0=1000$  ppm), num leito de CAG 0,5-1 mm, à velocidade de filtração de 2,66 m/h e  $T_{méd}=23,4$  °C.

Nº passagens	Co (ppm)	C (ppm)	% Remoção	$\mu gPb^{2+}/g$	pH
-	1000	-	-	-	5,45
1	1000	1,45	99,86	1702,267	7,78
2	1000	0,664	99,86	1702,267	7,83
3	1000	16,6	99,93	1703,607	7,00
4	1000	37,1	98,34	1676,441	6,11
5	1000	73,7	96,29	1641,493	5,90
6	1000	157	92,63	1579,100	5,73
7	1000	217	84,30	1437,095	5,66
8	1000	233	78,30	1334,811	5,66
9	1000	270	76,70	1307,535	5,66
Total acumulado=				14084,616	